

Série A, n° 3477

N° D'ORDRE : 4349

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN QUINCHON

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des hydroxyéthylcelluloses.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 juin 1960 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL.... *Président.*

CHAMPETIER. }
NORMANT... } *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1960

Série A, n° 3477

N° D'ORDRE : 4349

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN QUINCHON

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des hydroxyéthylcelluloses.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 juin 1960 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL *Président.*

CHAMPETIER. }
NORMANT . . . } *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1960



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen J. PÉRÈS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	EICHHORN.....	T	Biologie végétale (S. P.C.N.).
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (S. P.C.N.).
PRENANT.....	T	Anatomie et histologie comparées.	CAUCHOIS (M ^{lle}).....	T	Chimie physique.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	THELLIER.....	T	Physique du globe.
BARRABE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
BOURCART.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	PONCIN.....	T	Mécanique générale.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	QUELET.....	T	Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliq.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
WYART.....	T	Minéralogie.	CUVILLIER.....	T	Micropaléontologie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	JUNG.....	T	Pétrographie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	WIEMANN.....	T	Chimie organique et structurale.
MONNIER.....	T	Physiologie générale.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et physique céleste.
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.	VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	DESTOUCHES.....	T	Théories physiques.
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	AMIEL.....	T	Chimie générale.
FAVARD.....	T	Géométrie supérieure.	HOCART.....	T	Minéralogie.
COULOMB.....	T	Physique du globe.	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (option [Orsay]).
COUSIN (M ^{lle}).....	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	MAY.....	T	Zoologie (Orsay).
P. DRACH.....	T	Zoologie.	CHOQUET.....	T	Théorie des fonct. et topologie.
KASTLER.....	T	Physique (E.N.S.).	FELDMANN.....	T	Biologie végétale marine.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	GUINIER.....	T	Physique des solides.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chim.	JOST.....	T	Physiologie comparée.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.) [Orsay].	FORTET.....	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	SCHWARTZ.....	T	Calcul différentiel et intégral.
LUCAS.....	T	Recherches physiques.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	MALAVARD.....	T	Aviation.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
M. MORAND.....	T	Enseignement de physique.	NORMANT.....	T	Synthèse organique.
SOLEILLET.....	T	Physique (P.C.B.).	BÉNARD.....	T	Chimie minérale.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	BUVAT.....	T	Botanique (E.N.S.).
DANJON.....	T	Astronomie.	DUGUÉ.....	T	Statistiques mathém.
PETIT.....	T	Biologie maritime.	GELOSO.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphér.	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
GALLIEN.....	T	Embryologie.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
			MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.

KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.	CAMUS.....	Physiologie végétale (3 ^e cycle).
CHADEFAUD.....	T	Botanique.	CASTAING.....	Physique générale.
LE BRETON (M ^{lle})....	T	Physiologie générale.	CURIEN.....	Minéralogie et cris- tallographie.
SALEM.....	T	Mathématiques géné- rales.	MOYSE.....	T Physiologie végétale (Orsay).
LELONG.....	T	Mathématiques géné- rales.	PANNETIER.....	Chimie (S.P.C.N.).
DEVILLERS.....	T	Anatomie et histologie comparées.	POSSOMPES.....	T Zoologie.
EHRESMANN.....	T	Topologie algébrique.	PULLMANN.....	Chimie théorique.
FRANÇON.....	T	Physique (S.P.C.N.).	TEILLAC.....	Physique nucléaire et radioactivité.
GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et géologie dyna- mique.	TONNELAT.....	Biologie physico-chim.
GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.G. P.).	VILLE.....	T Économétrie.
PISOT.....	T	Technique mathéma- tique de la physique.	WILLEMART.....	Chimie (P.C.B.).
E. ROCH.....	T	Géologie.	DODÉ.....	T Chimie (S.P.C.N.) [Orsay].
SCHATZMANN.....	T	Astrophysique.	FREYMAN.....	T Physique générale.
TERMIER.....	T	Paléontologie strati- graphique.	GUINOCHE.....	T Biologie végétale (Or- say).
ZAMANSKY.....	T	Mathématiques géné- rales.	ROLLET.....	T Chimie (P.C.B.).
LENNUIER.....	T	Physique (M.G.P.).	JOSIEN (M ^{lle}).....	T Chimie (P.C.B.).
RIZET.....	T	Génétique.	CHEVALLEY.....	T Géométrie algébrique et théorie des grou- pes.
ROUTHIER.....	T	Géologie appliquée.	ARNOULT.....	T Électronique.
TONNELAT (M ^{me})....	T	Relativité.	CHAPELLE.....	T Physique (M.P.C.) [Orsay].
DIXMIER.....	T	Mathématiques (M.P. G.).	DELANGE.....	T Mathématiques (Or- say).
SOUCHAY.....	T	Chimie générale.	DENY.....	T Mathématiques (M.G. P.).
AIGRAIN.....	T	Électrotechnique gé- nérale.	GERMAIN.....	T Mécanique théorique des fluides.
BRUSSET.....		Chimie minérale.	G. LUCAS.....	T Géologie.
M. LÉVY.....	T	Physique théorique des hautes énergies.	ALLARD.....	Chimie physique.
CHAIX (M ^{me}).....		Chimie biologique.	BERTHELOT.....	Physique nucléaire et radioactivité.
HUREL-PY (M ^{me})....		Biologie végétale (P. C.B.).	BRICARD.....	Météorologie et phy- sique de l'atmo- sphère.
PIAUX.....		Chimie (M.P.C.).	ALBE-FESSARD (M ^{me}).	Psycho-physiologie.
BRUN.....	T	Mécanique expérimen- tale des fluides.	FRIEDEL.....	Physique des solides.
LEDERER.....	T	Chimie biologique.	M. JULIA.....	Étude des molécules organiques com- plexes.
DUBREIL (M ^{me}).....	T	Mathématiques.	LENDER.....	Biologie animale (S.P. C.N.) [Orsay].
LELONG (M ^{me}).....	* T	Mathématiques (E.N. S.).	MAGAT.....	Physico-chimie des rayonnements.
BELLAIR.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	QUINTIN (M ^{lle}).....	T Électrochimie.
COTTE.....	T	Physique (Orsay).	MONOT.....	T Chimie du métabo- lisme.
J.-E. DUBOIS.....	T	Chimie organique.	BENOIT.....	T Physiologie animale.
LAMOTTE.....		Zoologie (E.N.S.).	DE POSSEL.....	T Analyse numérique.
André MICHEL.....	T	Chimie (S.P.C.N.).	CHARLOT.....	T Chimie analytique.
OLMER.....	T	Énergétique générale.	HAISSINSKY.....	T Radiochimie.
ROUAULT.....	T	Physique générale.	LEMÉE.....	T Physiologie (B.M. P.V.).
GAUTHIER.....	T	Mécanique appliquée.	GUÉRIN.....	T Chimie (M.P.C.).
BARCHEWITZ.....	T	Chimie physique.		
BROSSEL.....	T	Physique atomique.		
BUSER.....		Physiologie comparée.		

Secrétaire général..... C. MONIER.

A Monsieur l'Ingénieur en Chef CHÉDIN,

A ma femme et à mes enfants,



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553814_0056

Les recherches qui font l'objet de ce travail ont été effectuées sous la direction de M. l'Ingénieur en chef CHÉDIN, directeur de l'Institut National de la Recherche Chimique Appliquée. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance.

Je tiens aussi à remercier M. l'Ingénieur général FLEURY, directeur des Poudres, et son successeur M. l'Ingénieur général TAVERNIER, de m'avoir permis d'effectuer ce travail; M. l'Ingénieur en chef NANCY, de toutes les facilités qu'il m'a accordées pour le démarrer et de ses encouragements à persévérer; M. l'Ingénieur général CORBU, puis M. l'Ingénieur en chef TERNIER, qui, en tant que directeurs successifs du Centre d'Études du Bouchet, m'ont permis de concilier avec mes fonctions la continuation de mes essais de laboratoire; M. l'Ingénieur en chef BRISSAUD et M. l'Ingénieur en chef NICOLAS, qui m'ont soutenu de leurs conseils et de leurs encouragements.

Ma gratitude s'adresse aussi à tous ceux qui m'ont aidé au cours de ces recherches : M. HENRY, du Laboratoire de Spectrographie Infrarouge du P.C.B.; MM. MERING, OBERLIN et TRIBOT, de l'Institut National de Recherche Chimique Appliquée; MM. LHOSTE et LECLERCQ, du Laboratoire Central des Poudres; M^{me} THENAULT, et tous mes collègues du Centre d'Études du Bouchet et du Laboratoire Central des Poudres.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	9
I. HISTORIQUE ET BIBLIOGRAPHIE.....	10
II. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES.....	13
A. Préparation d'échantillons.	
B. Analyse chimique.	
III. ÉTUDE DE LA FIXATION DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE SUR LA CELLULOSE.....	22
A. Résultats expérimentaux.	
B. Lois de la fixation.	
C. Étude cinétique de la réaction.	
IV. ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES.....	35
A. Étude des viscosités.	
B. Spectrographie infra-rouge.	
C. Diffraction de rayons X.	
V. ÉTUDE DE LA NITRATION DES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES.....	51
Nitration acétonitrique.	
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	61
ANNEXES.....	63
A. Fixation en solution de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose.....	64
B. Fixation en phase gazeuse de l'oxyde d'éthylène.....	71
C. Étude cinétique de la réaction d'éthérification.....	75
D. Spectres infra-rouges des hydroxyéthylcelluloses et de leurs nitrates.....	79
E. Tableau des résultats de nitration.....	82
F. Liste des références bibliographiques.....	87

INTRODUCTION

Les hydroxyéthylcelluloses sont les produits de réaction de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose. La réaction peut s'écrire schématiquement de la manière suivante :



C'est donc une extension de la réaction classique sur les alcools :



Mais la réaction est en réalité beaucoup plus compliquée, par suite de la facilité de polymérisation de l'oxyde d'éthylène : elle donne donc une série d'éthers de la cellulose qui sont de hauts polymères greffés qui diffèrent entre eux :

- soit par le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène fixées sur un maillon cellulosique élémentaire;
- soit par la place et l'arrangement de ces molécules qui forment des chaînes polyoxyéthyléniques latérales plus ou moins longues;
- soit par le degré de polymérisation de la chaîne cellulosique.

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE ET BIBLIOGRAPHIE

Les hydroxyéthylcelluloses ont déjà fait l'objet d'un grand nombre de brevets et d'études, en France et surtout à l'étranger, en particulier en Russie, aux États-Unis et en Suède.

1. LES PREMIERS BREVETS : 1920-1930

La première mention des produits de réaction de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose se trouve dans des brevets de l'I.G. FARBEN qui datent de 1920 : HUBERT (19) et (20) traite de la cellulose par un grand excès d'oxyde d'éthylène à température élevée (de l'ordre de 100°) dans un récipient clos pendant une dizaine d'heures. La réaction est donc difficile et nécessite un traitement très énergique. Simultanément d'autres brevets sont pris par les IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES (12) et (39). Bientôt, il est reconnu que l'on facilite considérablement la réaction par la présence de soude, c'est-à-dire en opérant non plus sur la cellulose elle-même, mais sur l'alcali-cellulose. De nombreux brevets sont pris en 1929 et en 1930 (21) à (23) (38) (66). Un mode opératoire déjà assez précis se dégage de ces brevets (23) : trempage dans une solution de soude concentrée; essorage à un degré de pressage élevé; puis, après mûrissement variable, réaction dans un autoclave sur de l'oxyde d'éthylène gazeux; enfin neutralisation, et purification du produit obtenu. L'utilisation directe des éthers obtenus pour la fabrication de films, de vernis et de fibres artificielles est souvent décrite. Il est signalé rapidement qu'on peut facilement les acétyler, les éthérifier et les nitrer. Mais, à cette date de 1930, aucune étude n'a encore été publiée.

2. LES ÉTUDES RUSSSES

La première étude publiée est celle de SHORYGUIN et RIMASHEVSKAYA (58) en 1933, qui mettent au point la réaction de l'alcali-cellulose sur une solution d'oxyde d'éthylène dans l'acétone. En opérant plusieurs réactions successives, ils obtiennent d'abord le monoéther, puis le diéther, enfin le triéther. L'analyse des produits est effectuée uniquement par la composition élémentaire. Les auteurs étudient ensuite en 1936 (59) l'acétylation des éthers obtenus ainsi que, superficiellement d'ailleurs, leur nitration. Plus tard, ils étudieront la structure des hydroxyéthylcelluloses (56) et (57). A la même époque, d'autres auteurs russes (10) (50) étudient avec précision l'influence des bains de mercerisation de l'alcali-cellulose sur la quantité d'oxyde d'éthylène fixée, et signalent l'importance des réactions secondaires de polymérisation de l'oxyde d'éthylène. Enfin, indiquons que, récemment, plusieurs

études russes (72) (73) (75) ont été publiées sur les dérivés mixtes allylhydroxyéthylcelluloses (obtenus par action du bromure d'allyle sur l'hydroxyéthylcellulose), sur la structure des hydroxyéthylcelluloses (33), sur leurs phtalates (74).

3. LES ÉTUDES AMÉRICAINES

Aux États-Unis, SHORGER avait pris en 1932 les premiers brevets américains de fabrication d'hydroxyéthylcellulose (54). Ces brevets, complétés par une étude (55) publiée en 1937, s'appliquent uniquement aux éthers à bas taux de substitution, c'est-à-dire ceux qui correspondent à un pourcentage d'oxyde d'éthylène fixé inférieur en poids à 30 %; ces éthers sont solubles dans les solutions alcalines diluées, mais non dans l'eau, ce qui permet la fabrication facile de films d'une excellente transparence. L'étude de ces éthers est assez complète en ce qui concerne l'influence de la quantité d'oxyde d'éthylène mise en réaction sur la solubilité des produits obtenus.

D'autres études américaines et canadiennes sont plus récentes. La production industrielle des hydroxyéthylcelluloses a été entreprise par la HERCULES POWDER Co (17) et (18) et la CARBIDE AND CARBON Co (71) (87); parmi les brevets pris pour cette fabrication, signalons la mercerisation sous vide (13) et la réaction dans l'alcool butylique tertiaire (34). Une étude est publiée sur une réaction homogène dans un ammonium quaternaire (2). Mais les travaux les plus intéressants concernent la mise au point récente de méthodes d'analyse précises : analyse alcoxylique (47), tosylation (68), oxydation au périodate (6), chromatographie (3) (8). À l'aide de ces méthodes, les auteurs ont étudié, chacun sur un échantillon déterminé, la répartition de la fixation des molécules d'oxyde d'éthylène entre les oxydrides de la cellulose. D'autres études sont publiées sur les éthers et esters (en particulier les acétates) des hydroxyéthylcelluloses (4) (7) (16) (40) (48) (67). Un autre travail fait le point des utilisations possibles (83) que décrivent de nombreux brevets et articles (78 à 98). Enfin, plusieurs publications décrivent par ailleurs les hydroxyéthylamidons (76) (126), les hydroxyéthylnylons (115) et l'alcool hydroxyéthylpolyvinylique (108).

4. LES ÉTUDES SUÉDOISES

En Suède, autour de MO OCH DOMSJÖ AKTIEBOLAGET, un travail important a été effectué sur les hydroxyéthylcelluloses. Récemment, SÖNNERSKOG a publié une étude (60) assez poussée de la fixation de l'oxyde d'éthylène sur l'alcali-cellulose, du moins pour les taux de substitution peu élevés. Mais il a surtout étudié les éthers mixtes, éthylhydroxyéthylcelluloses (61) à (63), qui sont fabriqués directement par DOMSJÖ (64-65) par réaction de l'oxyde d'éthylène sur l'alcali-cellulose dans le chlorure d'éthyle (29-30-31), et qui sont beaucoup plus facilement obtenus à un grand état de pureté (MODOCOLL. 46). JULLANDER en a fait une étude physicochimique approfondie (27) et (28), complétée par MANLEY (41). Enfin, CROON et LINDBERG ont mis au point une méthode d'analyse de la position des substituants (9) par hydrolyse et chromatographie des sucres.

5. LES ÉTUDES JAPONAISES

Une méthode d'analyse originale a été publiée en 1948 par le Japonais SENJU (51). Après une étude sommaire du mode de fixation de l'oxyde d'éthylène, l'auteur a surtout suivi l'allylation (52), puis la fixation du formol qui créerait un pontage

intéressant des chaînes cellulosiques (53). Plus récemment, une autre école japonaise a étudié systématiquement la réaction hétérogène en phase gazeuse (35), les phtalates d'hydroxyéthylcellulose (36), et d'autres esters, maléates et succinates (37), ainsi que la dégradation produite par l'hydroxyéthylation (42); un autre auteur (24) a repris l'étude des conditions optimales de préparation des produits faiblement substitués, comparativement aux produits de condensation de l'oxyde d'éthylène sur l'alcool polyvinylique et la polyacroléine.

6. LES ÉTUDES FRANÇAISES ET BELGES

En France, aucun travail n'a été effectué sur la question jusqu'à ces dernières années. C'est seulement depuis les premières installations françaises de production d'oxyde d'éthylène que les hydroxyéthylcelluloses ont pris de l'intérêt. KUHLMANN les a commercialisées sous la dénomination « AGECELLE ».

FOURNIER (5) et (14), au Laboratoire de Bellevue, passe rapidement sur la réaction proprement dite d'éthérification de la cellulose, mais étudie d'une manière approfondie le pouvoir émulsifiant des solutions aqueuses, la recherche de dérivés halogénés nouveaux, l'acétylation et les esters paratoluène-sulfoniques qui conduisent à une recherche intéressante de la place des substituants. MONTEGUEDET (43) et (45), en cherchant des dérivés aminés de la cellulose, a étudié l'action de l'éthylèneimine sur l'hydroxyéthylcellulose, puis, dans un autre travail (44), a décrit les p.nitrophénylhydroxyéthylcelluloses et leurs nitrates.

Enfin, pendant que nous achevions ce travail, nous avons eu connaissance d'un travail parallèle au nôtre, publié à Gand par FROMENT (15) au printemps 1958 : dans ce travail, qui se complète utilement avec le nôtre, l'auteur, après avoir mis au point les mêmes méthodes analytiques, a étudié l'influence sur la fixation de l'oxyde d'éthylène de la teneur en soude et en eau de l'alcali-cellulose et de certains diluants (acétone, dioxane, benzène), puis, par fractionnements successifs, et mesures viscosimétriques et osmométriques, a mis au point, pour un produit moyennement substitué, la relation entre la viscosité intrinsèque et le degré de polymérisation.

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES

A. — PRÉPARATION D'ÉCHANTILLONS D'HYDROXYÉTHYLCELLULOSE

Les hydroxyéthylcelluloses sont préparées en général par réaction sur l'alcali-cellulose d'oxyde d'éthylène gazeux ou en solution dans un solvant organique. Tous nos essais ont été effectués sur de la cellulose de coton (linters blanchis).

1. PRÉPARATION DE L'ALCALI-CELLULOSE

L'alcali-cellulose est préparée à partir de coton-linters par trempage de une heure dans la soude aqueuse à 20 p. 100, suivi d'un essorage à un degré de pressage P⁽¹⁾ en général voisin de 2,8. La galette obtenue est défibrée à sec, sous azote, par un agitateur mécanique tournant à grande vitesse. La bourre obtenue est conservée pendant quelques heures sous azote avant utilisation.

2. RÉACTION DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE

2a. *En phase gazeuse.*

L'appareil utilisé est dérivé d'un tambour de xanthation : une petite bouteille métallique d'oxyde d'éthylène est placée dans un thermostat à une température t° ; par ailleurs, un récipient cylindrique en verre, muni d'une double enveloppe parcourue par un courant d'eau à la température t° , est rempli d'alcali-cellulose, puis agité rapidement par une secoueuse mécanique; des billes de téflon y sont ajoutées pour faciliter l'agitation de la masse floconneuse. Une communication, établie périodiquement, permet d'introduire, à sa pression de vapeur à la température t° , une quantité d'oxyde d'éthylène déterminée avec précision par pesée de la bouteille; un manomètre à mercure permet de suivre son absorption en fonction du temps.

2b. *En solution.*

Initialement, la solution d'oxyde d'éthylène (distillé) préparée à l'avance dans un solvant organique (acétone ou éther de pétrole), dont la concentration a été déterminée d'après MILLER (127), était introduite dans un ballon fermé, agité

(1) Rappelons que le degré de pressage P est le rapport entre le poids d'alcali-cellulose et celui de la cellulose de départ.

mécaniquement avec joint de mercure, plongé dans un thermostat à la température de réaction t° . L'alcali-cellulose était introduite rapidement sous agitation. Ce procédé évite en principe toute perte d'oxyde d'éthylène, et permet d'obtenir les réactions de fixation à température relativement élevée (jusqu'à 50°); mais il arrive souvent que la masse floconneuse se groupe en boules compactes imperméables au bain de réaction (influence des polyglycols très visqueux formés simultanément) : il faut alors recommencer la réaction avec une agitation plus violente.

Pour les réactions à basse température (-20°C), un long séjour de l'alcali-cellulose dans un erlen rempli de solution d'oxyde d'éthylène, et agité périodiquement à la main, permet d'effectuer très simplement la réaction, en le conservant dans une enceinte maintenue à la température cherchée (-7°C ou 17°C).

3. PURIFICATION DU PRODUIT

Le produit obtenu par ces deux méthodes, souvent fortement coloré, est débarrassé de la soude qu'il contient en quantité importante :

1 $^{\circ}$ soit par simple lavage par du méthanol chlorhydrique, ce qui n'est valable que pour les produits peu substitués insensibles à l'action de ce solvant (moins de 1,2 molécules d'oxyde d'éthylène par groupe glucose);

2 $^{\circ}$ soit par dissolution dans l'acide acétique glacial, et reprécipitation par l'acétate d'éthyle, procédé qui a l'inconvénient de produire une gélatinisation importante;

3 $^{\circ}$ soit par lavage prolongé dans de l'éthanol à 95° contenant en solution suffisamment d'acide acétique pour assurer la neutralisation, l'acétate de sodium étant éliminé en solution; pour les produits fortement substitués, il se produit une dissolution et il faut alors reprécipiter par l'éther, l'acétone ou l'acétate d'éthyle (reprécipitation d'autant plus difficile que le produit est plus substitué);

4 $^{\circ}$ soit par dissolution dans l'eau, neutralisation par un courant de gaz carbonique, passage sur une colonne échangeuse de cations (dégagement de CO_2) et lyophilisation; ce procédé a l'avantage de fournir un produit d'une grande légèreté, et sans aucune gélatinisation apparente, mais il est très coûteux, car il nécessite une grande dilution des solutions et ne donne de bons résultats que si le produit n'est pas trop dégradé (il ne semble pas possible, en lyophilisant vers 0°C sous un vide de 0,1 mm Hg d'obtenir un produit correct substitué par plus de trois molécules d'oxyde d'éthylène par groupe glucose).

L'opération de purification est répétée jusqu'à obtention d'un taux de cendres (à 450°C) inférieur à 1 p. 100. Rappelons que les polyoxyéthylèneglycols, produits secondaires de la réaction, sont solubles dans l'eau, l'éthanol et l'acide acétique (144), et sont donc éliminés par cette purification. Par ailleurs, la coloration précédemment signalée disparaît dès les premiers lavages.

Le produit obtenu est séché par un long traitement sous vide sur P_2O_5 ; dans le cas des produits fortement substitués, un traitement à l'étuve à vide (50°C sous 0,1 mm) est nécessaire pour obtenir un séchage correct, par suite de leur grande hygroscopicité.

B. — ANALYSE CHIMIQUE DES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES

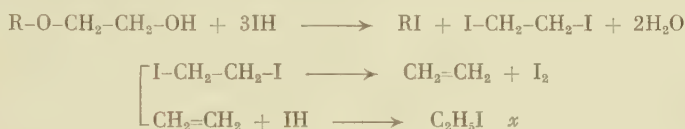
1. DÉFINITIONS

Nous appellerons *module de substitution* (M.S.) le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène fixées par groupe glucose pour conserver la dénomination de *degré de substitution* (D.S.) au nombre d'oxydrides réellement substitués par groupe glucose.

2. DÉTERMINATION DU MODULE DE SUBSTITUTION

La détermination du module de substitution (M.S.) c'est-à-dire du nombre de molécules d'oxyde d'éthylène fixées sur la cellulose par groupe glucose, a été mise au point par MORGAN (47) en utilisant une méthode dérivée de l'analyse alcoxylique de ZEISEL (143), étudiée depuis par d'autres auteurs (101) (113) (119) (126).

La réaction employée est une attaque des chaînes oxyéthyléniques par l'acide iodhydrique concentré chaud; il se forme de l'iodeure d'éthylène qui est décomposé soit en iodeure d'éthyle, soit en éthylène suivant le schéma :



soit globalement :



L'iodeure d'éthyle est absorbé par une solution alcoolique de nitrate d'argent (la solubilité de $\text{I-C}_2\text{H}_5$ est plus grande dans l'alcool éthylique que dans l'eau); le nitrate d'argent est titré en retour par le thiocyanate de potassium.

L'éthylène est absorbé par une solution de brome dans l'acide acétique glacial; le brome est titré par iodométrie.

La méthode nous a donné satisfaction dans l'ensemble avec les remarques suivantes :

2a. L'absorption de l'éthylène par le brome est très délicate.

Nous avons observé, par exemple, l'importance de la chaleur et de la lumière, signalée depuis par ÉTIENNE (113) : deux mesures effectuées sur le même produit, le matin et l'après-midi, en été, sur une pailleasse bien éclairée, donnaient toujours une différence systématique, à savoir une augmentation sensible l'après-midi de la quantité fixée sous forme de C_2H_4 .

Des essais à blanc ont confirmé ce résultat. En préservant par un papier noir le tube absorbeur à brome, il a été possible de remédier à cet inconvénient et d'annuler pratiquement la correction d'essai à blanc. D'autre part, il a été constaté une évolution dans le temps de la solution de brome, évolution qui s'atténue beaucoup avec le vieillissement de la solution : il ne faut pas travailler avec une solution trop fraîchement préparée (LORTZ, 126).

2b. *L'absorption de l'iodeure d'éthyle* se fait plus régulièrement que celle de l'éthylène : il est donc intéressant d'augmenter au maximum la fraction dosée sous forme de C_2H_5I . Il faut opérer avec un acide fraîchement distillé, sous azote, et avec un excès certain d'acide. La température de 145 °C doit être obtenue rapidement et maintenue pendant toute la réaction. Dans ces conditions, il est obtenu en général au moins 80 p. 100 de fixation sous forme de C_2H_5I (alors qu'ÉTIENNE, 113, signale seulement 60 p. 100);

2c. La réaction doit être effectuée sous un courant de gaz carbonique dont la vitesse doit être réglée avec beaucoup de précision. Il est très facile d'avoir des entraînements de IH vers l'absorbant à NO_3Ag . Nous avons pensé, à l'exemple de SÖNNERSKOG (60) placer dans l'appareil, à la sortie du réfrigérant à air et avant le tube absorbant à NO_3Ag , un véritable tube absorbant rempli d'une solution concentrée de bicarbonate de sodium. Cette solution est mauvaise : en effet, l'iodeure d'éthyle, peu volatil ($E_b = 72$ °C) se condense alors partiellement dans le piège et les résultats sont alors erronés par défaut. Nous sommes donc revenus à un schéma d'appareil voisin de celui de MORGAN, avec barbotage rapide dans une suspension aqueuse de phosphore rouge.

2d. *Exactitude de la méthode.*

Il a été possible de vérifier sur plusieurs échantillons commerciaux d'origine étrangère, purifiés par nos soins, l'exactitude de notre méthode d'analyse.

Taux d'éthérisation, en p. 100 d'oxyde d'éthylène fixé en poids :

a. Modocoll GW (Origine DOMSJÖ AKTIEBOLAGET, Suède).

Résultat annoncé : 24,9 p. 100 soit M.S. = 1,22.

Résultats trouvés : 22,92 à 24,14 soit en moyenne M.S. = 1,14.

b. Cellosize WS 100 (Origine CARBIDE and CARBON CO, U.S.A.)¹.

Résultat publié : 28,14 — 28,26 — 28,04, soit en moyenne M.S. = 1,44

Résultats trouvés : 28,15 à 29,38 soit M.S. = 1,48. (MORGAN).

2e. *Précision et fidélité de la méthode.*

Quatorze dosages systématiques du même produit A ont été effectués à plusieurs jours d'intervalle, de manière à mesurer statistiquement la précision et la fidélité de la méthode. Le tableau des résultats obtenus indique, pour ce produit :

Taux moyen : $E = 14,25$ p. 100 (soit M.S. = 0,61).

Écart-type : $\sigma = 0,53$ p. 100; écart moyen réduit : $\frac{\sigma}{E} = 3,7$ p. 100.

Écart maximum : $e = 1,95$ p. 100.

Répartition statistique sensiblement normale.

En effectuant deux dosages successifs sur ce produit, le résultat sera donc obtenu, avec 95 chances sur 100, avec une erreur absolue maximum :

$$\varepsilon = \sigma \cdot \frac{\tau^2}{\sqrt{2}} \quad \text{soit} \quad \varepsilon = 0,75 \text{ p. 100}$$

ce qui se traduit par une erreur relative maximum de 5 p. 100 sur le M.S.

¹ Échantillon reçu grâce à l'amabilité de M. BROWNELL, qui nous a communiqué ses résultats d'analyse et que nous sommes heureux de remercier ici.

D'autres essais semblables ont montré que la précision restait de cet ordre pour des M.S. supérieurs à 0,5, mais qu'elle descend à 10 p. 100 pour un M.S. de l'ordre de 0,3 (il est alors indispensable d'augmenter la prise d'essai).

3. DÉTERMINATION DU DEGRÉ DE SUBSTITUTION

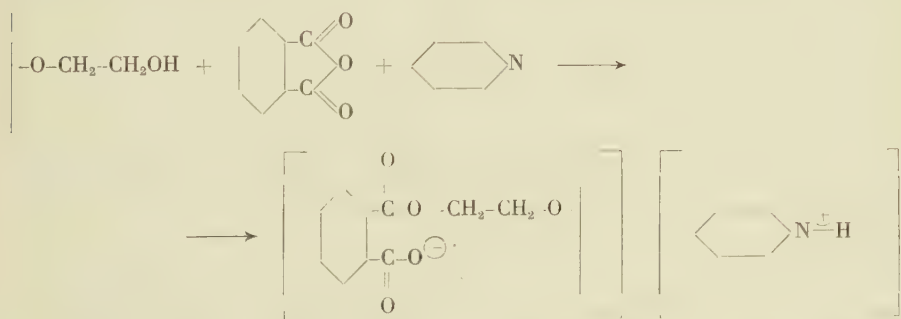
Par suite de la polymérisation facile de l'oxyde d'éthylène au cours de sa fixation sur la cellulose, la détermination de la quantité fixée par un dosage alcoxylique (module de substitution M.S.) ne donne pas le nombre d'oxhydriles réellement substitués (par groupe glucose) par l'oxyde d'éthylène : pour déterminer ce degré de substitution D.S., il est nécessaire de trouver un réactif qui agisse sélectivement sur ces oxhydriles qui se trouvent reportés à l'extrémité de chaînes polyoxyéthyléniques plus ou moins longues.

TASKER et PURVES (68), puis KLIMOVA et KACIENO (33) ont proposé l'action du chlorure de paratoluènesulfonyle, suivie d'une ioduration des dérivés obtenus (méthode de « tosylation-ioduration ») : la méthode apparaît longue et difficile. Nous avons étudié par ailleurs cette réaction qui se prête difficilement à des dosages en série.

ELVING et WARSHOWSKY (112) dosent dans les composés organiques les oxhydriles alcooliques primaires et secondaires par l'anhydride phtalique dans la pyridine; ni les oxhydriles phénoliques ou alcooliques tertiaires, ni les aldéhydes ne donnent de réaction. A la suite de SENJU (51) et parallèlement à FROMENT¹ (15), nous avons essayé d'appliquer cette méthode au dosage sélectif des oxhydriles polyoxyéthyléniques : il était logique de penser en effet que la molécule volumineuse de l'anhydride phtalique ne pouvait estérifier que les oxhydriles dégagés du maillon cellulosique par l'hydroxyéthylation. Par ailleurs, les phtalates acides de la cellulose ont été décrits par CHAMPETIER et APPEL (104) et ceux de l'hydroxyéthylcellulose par CHAMPETIER et FOURNIER (5) et par USHAKOV (74).

3a. Principe du dosage.

La réaction se ferait suivant le schéma suivant, avec formation d'un sel de pyridinium :



Effectivement, une première série d'essais effectués vers 20 °C nous a permis de vérifier que, dans ces conditions, l'action de l'anhydride phtalique était pratiquement nulle sur les linters de coton, mais importante sur une hydroxyéthylcellulose préparée par nos soins. Mais cette dernière réaction est alors très lente;

(1) Les travaux de FROMENT ont été publiés au moment où s'achevait notre travail.

même au bout de 24 heures, elle n'apparaît pas terminée. Un chauffage modéré l'accélère sensiblement, mais corrélativement, l'action sur les linters est augmentée : à 40 °C, celle-ci reste suffisamment faible pour être traitée comme une correction, alors que celle sur les oxhydriles oxyéthylés est complètement achevée au bout de 5 heures (c'est ce qui résulte de la comparaison dans le temps des deux réactions — voir fig. n° 1). D'autre part, comme la fixation de l'oxyde d'éthylène semble se faire préférentiellement en position 6 (oxhydrile primaire de la cellulose) et comme il est probable qu'il en est de même pour l'anhydride phtalique, nous sommes fondés à admettre que, au bout de 5 heures à 40 °C, et en première approximation, l'anhydride phtalique a réagi totalement sur les oxhydriles substitués de l'hydroxyéthylcellulose, et sur eux seuls.

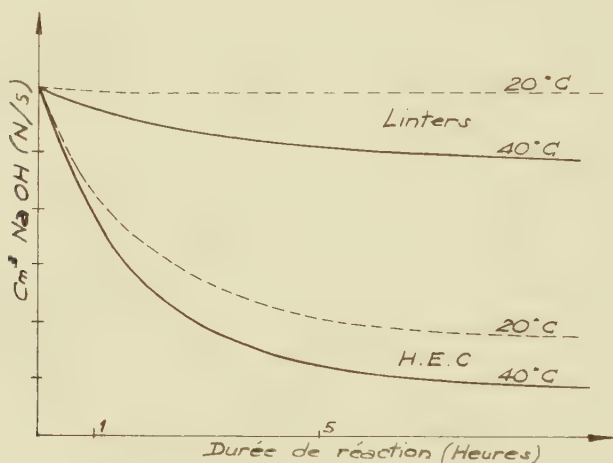


FIG. 1

Comparaison du volume de soude nécessaire à la neutralisation en retour pour la réaction sur les linters et l'hydroxyéthylcellulose à 20 °C et 40 °C

Cette réaction peut donc servir à la détermination du degré de substitution, en dosant par la soude en retour l'anhydride phtalique mis en réaction.

Si, pour un poids d'échantillon p (exprimé en grammes) a (exprimé en centimètres cubes) est la quantité de soude de normalité N nécessaire à la neutralisation en retour, et n_0 celle pour la neutralisation en retour dans un essai à blanc, le degré de substitution sera exprimé par la formule :

$$D.S. = (n_0 - n)N \frac{162 + 44 M.S.}{2000 p}$$

3b. Mode opératoire.

L'étude de ce dosage a conduit d'abord à déterminer les proportions de réactifs (voir fig. n° 2) : conformément à la loi d'action de masse, il faut travailler avec un excès d'anhydride phtalique; cet excès doit être aussi grand que le permet la précision du dosage (500 mg d'anhydride phtalique pour 100 g d'hydroxyéthylcellulose). Par ailleurs, la proportion de pyridine doit être suffisante pour permettre

une dissolution totale des réactifs et un dosage en milieu homogène : contrairement aux indications de SENJU, nous avons trouvé qu'il fallait utiliser au moins 10 centimètres cubes de pyridine pour 100 milligrammes d'hydroxyéthylcellulose. Enfin, il y a intérêt à préparer à l'avance une solution d'anhydride phtalique dans la pyridine (5 g pour 100 cm³), à condition que cette solution soit toujours préparée le jour même car il se produit un vieillissement inexplicable dans le temps (108).

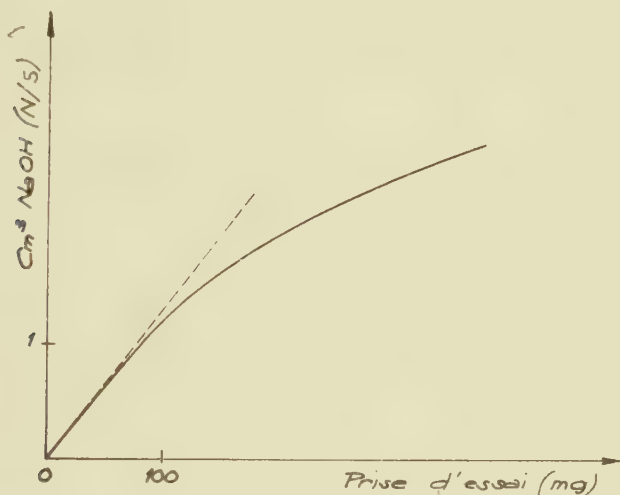


FIG. 2

Influence sur le dosage en retour par la soude de la proportion d'hydroxyéthylcellulose par rapport à 500 mg d'anhydride phtalique

3c. Précision et fidélité du dosage.

Dans ces conditions, le dosage donne une bonne reproductibilité des résultats, ainsi qu'il résulte par exemple de l'essai suivant :

Produit B

Module de substitution M.S. = 1,34.

Poids d'hydroxyéthylcellulose utilisé : 101,5 mg $\pm$ 0,8 mg.

500 g d'anhydride phtalique en solution dans 10 centimètres cubes de pyridine R.P.

Cinq heures de réaction à 40 °C. Neutralisation en retour par NaOH (indicateur : phénolphthaléine).

Dosage à blanc : $n_0 = 33,46$ cm³ de NaOH (0,192 N).

Dosages effectués à plusieurs jours d'intervalles :

Moyenne de 8 essais : $n = 30,42$ cm³ de NaOH (0,192 N).

Écart maximum : $E = 0,16$ cm³.

Écart type : $\Delta = 0,09$ cm³.

Intervalle de confiance (P = 95 p. 100) : $2 \Delta = 0,18$ cm³.

Degré de substitution : D.S. = $0,63 \pm 0,04$.

La précision relative du dosage est donc, dans ce cas, de l'ordre de 6 p. 100. Une étude plus complète nous a montré qu'il en est ainsi pour les produits d'un degré de substitution de l'ordre de 0,7; au contraire, pour les produits moins substitués, comme l'écart type obtenu sur la mesure de la quantité de soude n reste pratiquement le même, la précision est beaucoup moins bonne : elle n'est plus que de 12 p. 100 pour un degré de substitution de l'ordre de 0,3 et le dosage devient illusoire pour les produits plus faiblement substitués.

S'il est tenu compte de ce que le M.S. est connu avec une précision de l'ordre de 5 p. 100, et que sa valeur intervient dans le calcul du D.S., un calcul d'erreur simple montre que, si $\frac{d_1(\text{D.S.})}{\text{D.S.}}$ est l'erreur due à la mesure du D.S., l'erreur totale est :

$$\frac{d(\text{D.S.})}{\text{D.S.}} = \frac{d_1(\text{D.S.})}{\text{D.S.}} + \frac{d(\text{M.S.})}{\text{M.S.} \cdot \frac{162}{44}} = \frac{d_1(\text{D.S.})}{\text{D.S.}} + \frac{d(\text{M.S.})}{\text{M.S.}} \left(1 + \frac{0,37}{\text{M.S.}}\right)^{-1}$$

La précision globale avec laquelle est connue le D.S. est donc :

- de l'ordre de 10 p. 100 pour M.S. ≥ 2 ;
- de l'ordre de 8 p. 100 pour M.S. de l'ordre de 1 et D.S. $> 0,7$;
- de l'ordre de 12 p. 100 pour M.S. et D.S. de l'ordre de 0,5;
- de l'ordre de 20 p. 100 pour M.S. et D.S. de l'ordre de 0,3.

3d. *Exactitude du dosage.*

Nous n'avions pas à notre disposition de méthode absolue permettant de déterminer directement le degré de substitution (la chromatographie sur papier des sucres élémentaires aurait pu nous donner ce résultat si elle était suffisamment précise).

Nous avons donc analysé avec soin un échantillon d'origine américaine Cello-size WS 100⁽¹⁾ sur lequel BROWNELL et PURVES (3) ont pratiqué d'une part le dosage par tolylation-ioduration, d'autre part la chromatographie des sucres. Voici les résultats comparés :

BROWNELL et PURVES :

Tosylation-ioduration.....	D.S. = 0,85
Chromatographie.....	D.S. = 0,80

Dosage à l'anhydride phthalique :

$$\text{D.S.} = 0,62 - 0,60 - 0,60 - 0,63 - 0,62 \quad \text{Moyenne D.S.} = 0,62$$

La critique qui peut être faite des méthodes par tosylation-ioduration d'une part, par chromatographie d'autre part, indique que ces dosages ne sont probablement exacts qu'à 10 ou 20 p. 100 près, et toujours par excès. Il est donc probable que notre dosage, dans le cas présent est exact à 12 p. 100 près environ par défaut : le D.S. réel serait de l'ordre de 0,70.

Le dosage par l'anhydride phthalique donnerait donc dans l'ensemble des résultats approchés par défaut : cette précision n'est pas susceptible d'influer sur les

(1) Dû à l'amabilité de M. BROWNELL.

résultats obtenus pour des produits moyennement substitués. L'erreur systématique qui amène cette différence est sans doute un empêchement stérique qui joue pour les -OH des chaînes polyoxyéthyléniques les plus longues. Elle est probablement plus élevée pour les produits très fortement substitués. Nous y reviendrons par la suite.

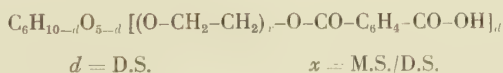
Vérification du dosage.

Le résultat donné par le dosage correspond bien réellement au nombre d'oxhydrides substitués par l'anhydride phtalique. En effet, nous avons préparé le phtalate acide d'une hydroxyéthylcellulose « Cellosize WP 40 » purifiée par nos soins, pour lesquels le dosage alcoxylique donne M.S. 1,60 et le dosage à « l'anhydride phtalique » D.S. — 0,69; la préparation a été conduite en utilisant les conditions opératoires retenues pour le dosage :

Cinq grammes d'hydroxyéthylcellulose sont ajoutés à un demi-litre de solution d'anhydride phtalique à 5 grammes pour 100 centimètres cubes dans la pyridine (pure pour analyses) préalablement chauffée à 40 °C — 5 heures de réaction à 40 °C, refroidissement, puis addition progressive d'acétone jusqu'à précipitation totale — reprécipitation par l'acétate d'éthyle — neutralisation par HCl (0,3 N). Le produit obtenu a été soumis à l'analyse élémentaire⁽¹⁾ :

	<i>Trouvé</i>	<i>Calculé</i>
C.....	53,23 — 53,29	53,7 p. 100
H.....	5,73 — 5,64	5,73 p. 100
N.....	traces	néant
Cl.....	traces	néant

La composition théorique a été calculée en supposant que le produit obtenu correspond à la formule :



Elle est exactement vérifiée par l'expérience.

Remarque : La neutralisation complète du sel de pyridinium est difficile à obtenir parfaitement et nous avons dû effectuer plusieurs lavages successifs.

⁽¹⁾ Microanalyse au Laboratoire municipal de la Ville de Paris.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA FIXATION DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE SUR LA CELLULOSE

A. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Pour étudier expérimentalement la fixation de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose, un grand nombre d'essais ont été effectués, soit en phase gazeuse, soit en solution, en faisant varier successivement la température et la durée de réaction, la concentration de la solution en oxyde d'éthylène ou la pression de l'oxyde d'éthylène gazeux, les propriétés de l'alcali-cellulose de départ. Les résultats les plus caractéristiques ont été obtenus en solution. Nous reporterons en annexe ceux obtenus en phase gazeuse, qui les confirment dans l'ensemble, ainsi que les détails des résultats expérimentaux obtenus en solution.

1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN OXYDE D'ÉTHYLÈNE

1a. Nous avons vérifié, dans une série de réactions à 49 °C en milieu acétonique en grand excès d'oxyde d'éthylène que le *module de substitution* est sensiblement proportionnel, toutes choses égales, à la concentration en oxyde d'éthylène dans la solution utilisée (voir fig. n° 3, courbe I).

Par contre, à basse température (— 7 °C), la relation qui lie le module de substitution x à la concentration C , tous paramètres égaux par ailleurs, correspond sensiblement à : $x = kc^{\alpha}$, la valeur de α étant de l'ordre de 0,6 (voir fig. n° 3, courbe II).

Cette relation entre la quantité d'oxyde d'éthylène fixée par groupe glucose et la concentration de la solution nous permet de trouver *l'ordre de la réaction par rapport à l'oxyde d'éthylène* : en effet, il est impossible d'atteindre directement $\frac{dx}{dt}$, variation de la concentration avec le temps, par suite de la difficulté de mesurer à l'instant t la concentration de la solution réellement présente à l'intérieur des fibres. Par contre, la mesure de x au bout d'un temps de réaction t dans une solution de concentration initiale c nous permet : d'une part, de vérifier d'une manière très générale que x est une fonction linéaire de t (du moins en début de réaction, quand l'excès moléculaire d'oxyde d'éthylène est très grand), d'autre part, de donner l'expression de x en fonction de c (voir ci-dessus). Nous pouvons écrire :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\frac{dx}{dc}}{\frac{dt}{dc}} = \frac{k}{dc}$$

1° *A la température de 49 °C.*

L'expérience montre que $\frac{dx}{dc} = k''$ — d'où $\frac{dc}{dt} = \text{Cte.}$

La réaction apparaît donc d'ordre zéro, ce qui indique qu'à cette température, c'est la diffusion du réactif dans l'édifice cellulosique qui commande la vitesse de réaction.

2° *A la température de — 7° C.*

L'expérience montre que $\frac{dx}{dc} = k\alpha c^{\alpha-1}$ d'où $\frac{dc}{dt} = k_1 c^{1-\alpha}$.

La réaction apparaît donc d'ordre $(1 - \alpha)$, soit sensiblement d'ordre 0,4, ce qui indique que la vitesse d'éthérisation est suffisamment ralentie pour entrer en compétition avec la vitesse de diffusion du réactif dans les fibres.

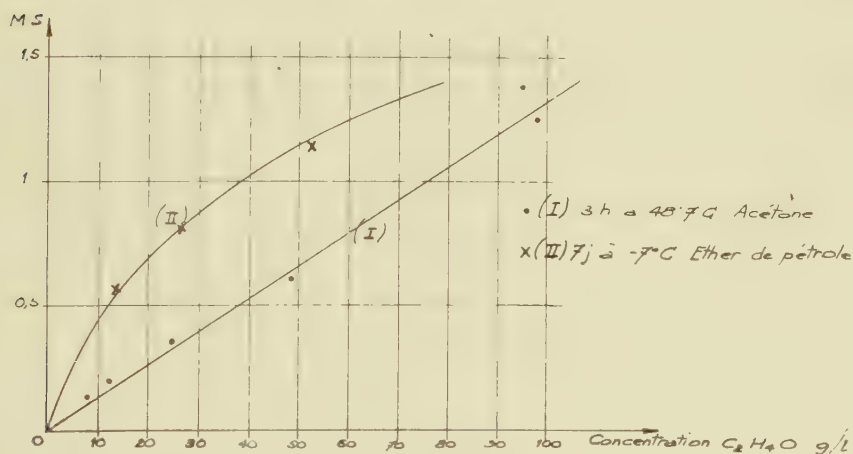


FIG. 3

Variation du module de substitution en fonction de la concentration

1b. D'autre part, l'augmentation du *degré de substitution* avec la concentration conduit au contraire assez rapidement à un palier, correspondant à une valeur asymptotique toujours inférieure à 1 dans nos essais (voir fig. n° 4).

2. INFLUENCE DU SOLVANT

Nous avons noté des différences sensibles suivant le solvant choisi :

a. *A basse température.*

La fixation se fait facilement dans l'éther de pétrole, mais n'a lieu que difficilement dans l'acétone ou la diméthylformamide :

Après 7 jours à — 7 °C dans une solution acétonique à 160 g/l, le module de substitution ne dépasse pas 0,20.

b. *A température plus élevée.*

La différence entre l'acétone et l'éther de pétrole diminue au fur et à mesure de l'élévation de la température de réaction : au-dessus de 40 °C, l'acétone est seule utilisable et donne d'excellents résultats. Par contre, la fixation dans la diméthylformamide reste difficile, même à la température de 70 °C (M.S. 0.20 après 3 heures).

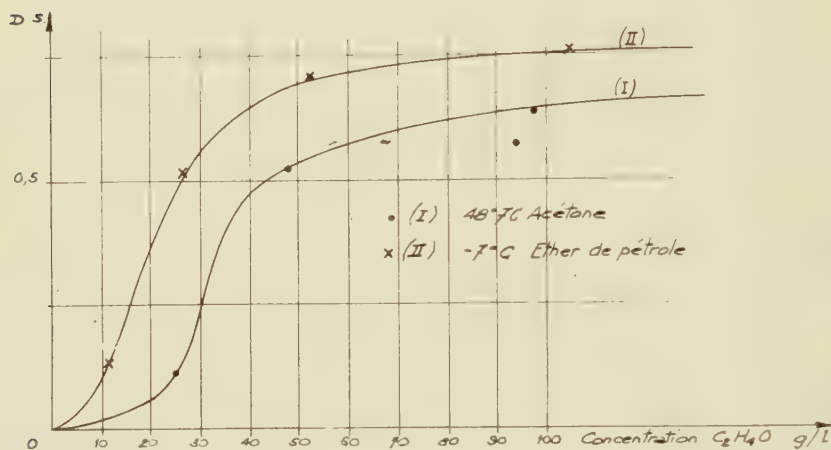


FIG. 4

Variation du degré de substitution en fonction de la concentration

3. INFLUENCE DE LA SOUDE

L'oxyde d'éthylène ne se fixe absolument pas sur la cellulose mercerisée, c'est-à-dire gonflée par la soude, puis débarrassée complètement de celle-ci par neutralisation. Le rôle de la soude ne serait donc pas simplement de faciliter la pénétration de l'oxyde d'éthylène par un gonflement de la fibre.

En effet, si l'on fait réagir l'oxyde d'éthylène en solution, sur de la cellulose préalablement gonflée par un traitement à l'eau (éliminée par lavages successifs à l'alcool anhydre puis au tétrachlorure de carbone), il n'y a fixation notable que si l'on ajoute au dernier moment une quantité mesurée de soude. Mais cette éthérisation particulière, pratiquement impossible à froid et plus facile à chaud en solution acétonique (M.S. voisin de 2 après 15 heures entre 40 et 20 °C) est plus longue qu'avec l'alcali-cellulose. Une quantité de soude très faible, nettement inférieure à celle portée par l'alcali-cellulose est suffisante.

La soude participe donc directement à la réaction de fixation de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose. Ce résultat s'explique très bien, ainsi d'ailleurs que les précédents, en transposant le schéma réactionnel indiqué par INGOLD (121) pour la réaction de l'oxyde d'éthylène sur l'eau et les alcools : ce n'est pas la molécule $\begin{array}{c} CH_2 \quad CH_2 \\ | \quad | \\ O \end{array}$ qui réagirait, mais sans doute une forme intermédiaire ionique

O-CH₂-CH₂-OH qui n'existerait qu'au voisinage immédiat des ions OH⁻ de la soude :



Il est donc possible de supposer que la réaction se ferait en trois stades :

— Diffusion de l'oxyde d'éthylène dans les fibres, qui, à température moyenne conditionne la vitesse globale de la réaction, et sur laquelle le choix du solvant influe fortement : l'acétone miscible à la soude aqueuse, porte l'oxyde d'éthylène du cœur même de la fibre, mieux que l'éther de pétrole.

— Formation d'un ion intermédiaire actif à la rencontre des OH⁻ d'après la réaction (1).

— Réaction de cet ion intermédiaire actif sur les OH de la cellulose d'après la réaction (2).

Ces deux réactions forment, d'après INGOLD, une substitution nucléophile bimoléculaire « SN₂ », qui est défavorisée par un solvant polaire comme l'acétone, et dont la vitesse est fortement diminuée à basse température : la réaction (1) devient alors plus lente que la diffusion de l'oxyde d'éthylène dans les fibres, et commande alors la vitesse globale de fixation de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose, ce qui peut expliquer les résultats obtenus à - 7 °C, en particulier la difficulté d'obtenir une fixation importante soit en milieu acétonique, soit en absence d'alcali-cellulose.

4. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE RÉACTION

Plusieurs séries de réactions effectuées à la température de - 7 °C en solution dans l'éther de pétrole nous ont montré que le *module de substitution* augmente rapidement avec le temps, sans qu'aucune limite semble apparaître lorsqu'on travaille en grand excès d'oxyde d'éthylène : l'augmentation semble même sensiblement linéaire jusqu'à une substitution relativement élevée, résultat à rapprocher de celui obtenu par COHEN (107) dans la fixation de l'oxyde d'éthylène sur les alcools gras (voir fig. n° 5).

D'une manière générale, une élévation de température accélère la réaction : vers 20 °C, la croissance dans le temps du module de substitution n'est plus proportionnelle à la durée de réaction, mais ralentit progressivement ; les résultats obtenus à 17 °C sont plus proches de ceux à 40 °C que de ceux à - 7 °C, ce qui confirmerait qu'à température plus élevée encore, il serait possible de retrouver le résultat de SÖNNERSKOG (60) selon lequel la durée nécessaire pour obtenir un M.S. déterminé est à peu près indépendante de la température (voir fig. n° 6).

Par contre, le *degré de substitution* subit une variation complètement différente : sa valeur maximum est d'autant plus élevée que la température de réaction est plus basse :

D.S. ≤ 0,73 à	50 °C
D.S. ≤ 0,82 à	17 °C
D.S. ≤ 0,92 à	- 7 °C

Cette valeur maxima est atteinte au bout d'une durée de réaction optimum, au-delà de laquelle s'observe une diminution faible, mais sensible (voir fig. nos 7 et 8). Nous y reviendrons plus tard.

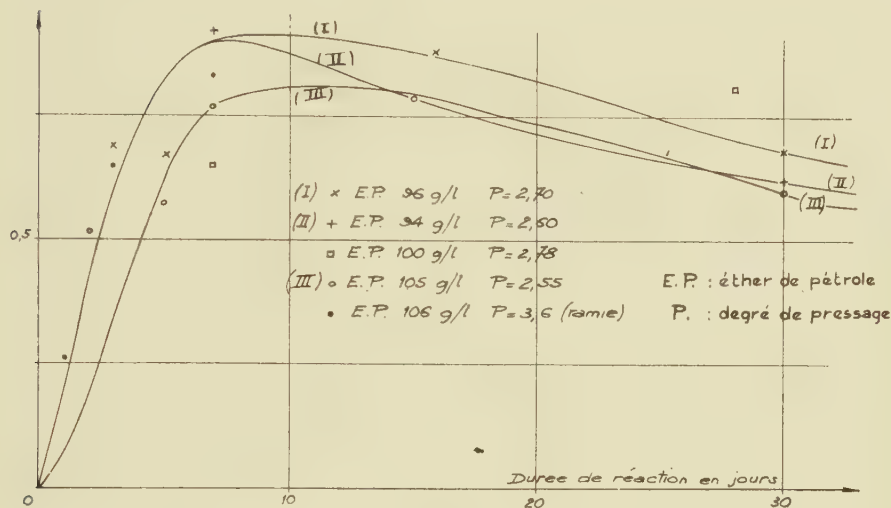


FIG. 7

Variation du degré de substitution en fonction de la durée de réaction
 Réaction à basse température (-7°C)

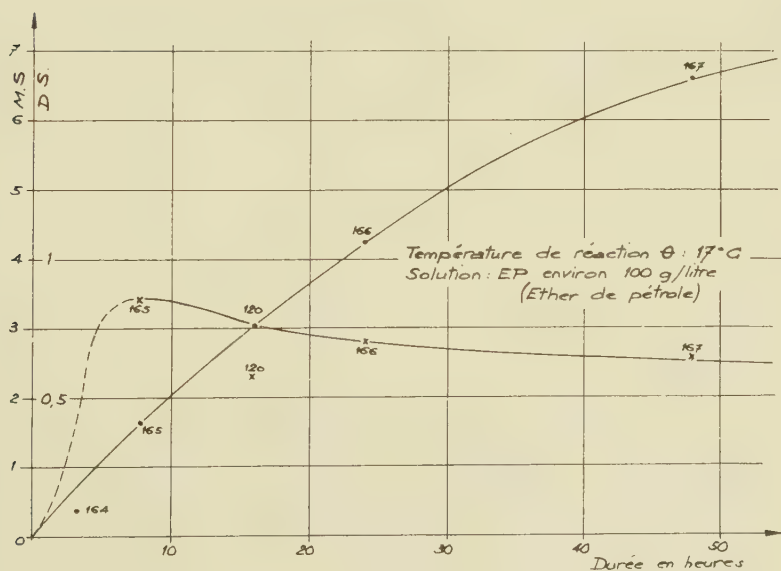


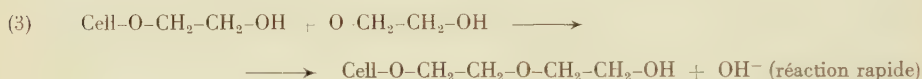
FIG. 8

Variation du module et du degré de substitution en fonction de la durée de la réaction
 Réaction à température moyenne

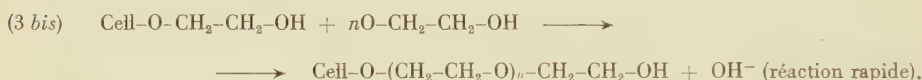
En définitive, dans tous les cas, sauf au cours de quelques essais où la soude a été ajoutée au dernier moment à de la cellulose préalablement gonflée (voir paragraphe précédent), le rapport $\lambda = \frac{\text{M.S.}}{\text{D.S.}}$ longueur moyenne des chaînes polyoxyéthyléniques (ou, plus exactement, leur degré moyen de polymérisation) est toujours largement supérieur à 1 :

λ dépasse toujours 2 quand M.S. $\geq 1,5$ et atteint des valeurs de l'ordre de 10 pour des M.S. supérieurs à 6.

Il est donc impossible de négliger cette polymérisation de l'oxyde d'éthylène dans sa fixation sur la cellulose. Elle a d'ailleurs été signalée par de très nombreux auteurs (1) (6) (15) (33) (50), mais n'a pas encore fait l'objet d'une étude systématique. Cette polymérisation s'explique très bien dans le cadre du schéma réactionnel indiqué plus haut :



ou, plus généralement :



Plus l'éthérification est poussée, plus la polymérisation est importante : M.S. et λ varient dans le même sens. La polymérisation est par ailleurs beaucoup moins marquée à basse température, et elle croît rapidement quand celle-ci augmente. Une loi expérimentale simple algébrique semble relier λ et M.S., de la forme

$$\lambda = 1 + 0,6 (\text{M.S.})^2 :$$

$$\alpha \quad 1,3 \text{ à } \quad 7^\circ \text{C}$$

$$\alpha \quad 1,5 \text{ à } \quad 17^\circ \text{C}$$

$$\alpha \quad 2,4 \text{ à } \quad 40^\circ \text{C}$$

Remarque : en phase gazeuse, le résultat trouvé est analogue, mais la formule trouvée est un peu différente $\lambda = 1 + 0,2 (\text{M.S.})^2$.

5. ÉTHÉRIFICATION EN MILIEU ACIDE

Les travaux de PETROV (133) puis de DREW et SCHAEFFER (111) ont montré que la réaction de l'oxyde d'éthylène sur les alcools pouvait être effectuée en milieu acide aussi bien qu'en milieu basique; le catalyseur de choix est alors le trifluorure de bore. Le déroulement de la réaction est alors très différent et les polyéthylène-glycols obtenus sont très polymérisés (133) et moins purs qu'en milieu basique (111).

Effectivement nous avons pu vérifier par quelques essais que l'éthérification de la cellulose pouvait s'effectuer par l'oxyde d'éthylène, en remplaçant l'addition

de soude par celle de trifluorure de bore : quelques gouttes d'éthérate de trifluorure de bore sont coulées dans la solution d'oxyde d'éthylène dans l'éther de pétrole; il suffit de 0,5 centimètre cube par 400 centimètres cubes pour obtenir une éthérisation, d'ailleurs beaucoup plus faible qu'en milieu alcalin. Des quantités plus élevées de trifluorure de bore conduisent à un noircissement de la cellulose, car la réaction est très violente et nécessite une dilution importante des réactifs comme pour les glycols. Seule une éthérisation très réduite est donc possible par ce procédé.

5a. Résultats expérimentaux.

Quatre grammes de cellulose dans 400 centimètres cubes d'éther de pétrole à 82 g/l d'oxyde d'éthylène.

Addition de x centimètre cube d'éthérate de trifluorure de bore.

Réaction de 7 jours à -7°C .

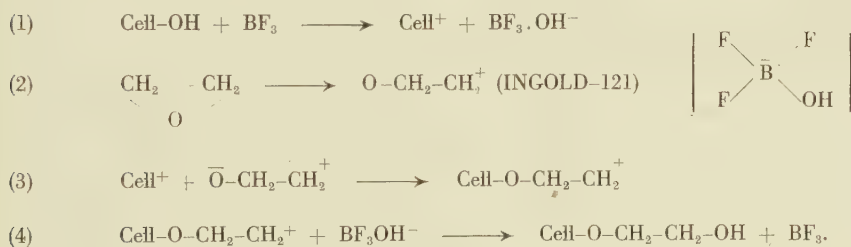
Purification par dissolution AcOH et précipitation acétone.

$x = 0,5 \text{ cm}^3$	M.S. = 0,75.	(Soit environ 0,13 mol. de BF_3
$x = 2 \text{ cm}^3$	M.S. = 0,70.	par groupe glucose.)
$x = 10 \text{ cm}^3$	M.S. = 0,38.	

Par comparaison : après trempage dans NaOH 20 p. 100 et réaction avec une solution à 94 g/l dans l'éther de pétrole — M.S. = 2,49.

5b. Schéma de réaction.

Le mécanisme de la réaction est alors totalement différent de celui en milieu alcalin : en transposant les résultats de STREITWIESER (136), et de TOPCHIEV (137) on peut supposer que le schéma serait le suivant :

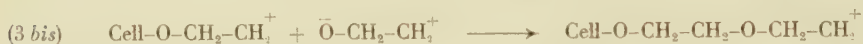


Fort probablement la réaction (1), qui est une neutralisation au sens de Lewis (BF_3 étant alors un acide fort), est rapide, tandis que (4) est lente. Remarquons que dans ce cas, il faut une molécule de BF_3 pour fixer un époxyde (ou plus exactement, une chaîne polyoxyéthylénique). C'est effectivement le résultat que donne l'expérience, puisque le premier essai, dans lequel le produit n'a subi aucune carbonisation, donne effectivement D.S. = 0,13.

5c. Polymérisation oxyéthylénique.

Les produits obtenus par cette méthode se caractérisent par une polymérisation oxyéthylénique anormalement élevée ($\lambda = 6$ pour M.S. = 0,75). Ce résultat est

d'ailleurs classique dans le cas des alcools (125). Il s'explique facilement à partir du schéma réactionnel précédemment proposé :



La forte charge positive du groupe cellulosique a une grande attraction sur les molécules d'oxyde d'éthylène d'où des enchaînements rapides.

6. RENDEMENT EN OXYDE D'ÉTHYLÈNE

Par suite de la réaction secondaire de l'oxyde d'éthylène sur l'eau, catalysée parallèlement en milieu alcalin, comme en milieu acide, le rendement en oxyde d'éthylène réellement fixé sur la cellulose est toujours faible, et, dans les conditions normales de réaction, ne dépasse pas 40 p. 100.

Cette réaction secondaire s'explique très bien dans le schéma précédent de réaction en milieu alcalin : après libération lente de la forme active $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (réaction 1), celle-ci peut aussi, parallèlement à l'éthérisation des OH de la cellulose (réaction 2), réagir sur l'eau pour donner des polyéthylène-glycols :



Comme c'est le stade (1) qui fixe la vitesse globale de réaction, il est impossible de séparer efficacement la réaction secondaire (4) des réactions principales (2) et (3). Il se forme donc toujours des polyéthylèneglycols en proportion importante.

Il est possible d'améliorer le rendement en augmentant le pressage de l'alcali-cellulose, en la laissant vieillir sous azote pendant 24 heures au minimum, en travaillant avec des solutions diluées ou des tensions de vapeur faibles : l'excès moléculaire d'oxyde d'éthylène influe plus sur la réaction secondaire (loi d'action de masse) que sur l'éthérisation de la cellulose, commandée par la pénétration du réactif dans la fibre.

Mais, dans tous les cas, il est impossible d'obtenir avec un bon rendement des produits fortement substitués.

B. — LOIS DE LA FIXATION DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE SUR LA CELLULOSE

L'éthérisation par l'oxyde d'éthylène des oxhydriles de la cellulose est une réaction qui doit s'apparenter à la condensation de l'oxyde d'éthylène sur l'eau et les alcools. Cette réaction avait fait l'objet d'une étude cinétique de SMITH, WODE et WIDHE en 1927 (135). Depuis quelques années, cette cinétique a fait l'objet d'un grand nombre d'articles, parus surtout aux États-Unis, en vue de déterminer d'une part les vitesses de réaction, d'autre part, la marche de la polymérisation.

En ce qui concerne la réaction sur l'eau, citons les articles de DAVIS, VON WAADEN et KURATA (110), de LICHTENSTEIN et TWIGG (123), de LONG et PRITCHARD (124 et 125) de DREW et SCHAEFFER (111).

En ce qui concerne la réaction sur les alcools, citons ceux de PETROV (133), NATTA et SIMONETTA (128), de WEIBULL et NYCANDER (140), et ceux de PATAT et CREMER (131 et 132) pour celle sur les phénols.

Dans tous les cas, les auteurs insistent sur la complexité du problème, due à la facilité de polymérisation de l'oxyde d'éthylène. Dans le cas de l'éthérification de la cellulose, le problème est évidemment beaucoup plus compliqué, par suite de l'importance des phénomènes de diffusion dans la fibre et de l'impossibilité d'effectuer la réaction en milieu homogène.

La recherche des lois de fixation de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose est assez difficile, car le problème apparaît très complexe :

1^o Au cours de l'étude en solution s'est dégagée une loi algébrique entre le degré moyen de polymérisation polyoxyéthylénique λ et le module de substitution M.S. de la forme $\lambda = 1 + 0,6 (\text{M.S.})^\alpha$, α étant voisin de 2.

2^o Au cours de l'étude en phase gazeuse, c'est, du moins à 20 °C, une loi voisine : $\lambda = 1 + 0,2 (\text{M.S.})^2$.

Il y a néanmoins une certaine discordance entre ces deux résultats, obtenus indépendamment l'un de l'autre. Par ailleurs, de nombreux points aberrants, surtout aux substitutions élevées, rendent ces lois assez approchées.

Une étude approfondie de la corrélation entre module et degré de substitution a été alors entreprise. Les figures 9 et 10 en réunissent respectivement les éléments pour la fixation en solution à basse température et à température moyenne.

Il est remarquable alors de constater, malgré la dispersion apparente des points figuratifs, que la plupart des résultats qui correspondent à des substitutions faibles (M.S. < 2,5) se placent sur la même courbe M.S. $\rightarrow$ $f(\text{D.S.})$ superposable dans les deux graphiques. Cette courbe a une allure hyperbolique, et indique une croissance régulière accélérée du M.S. en fonction du D.S.

Par contre, les points correspondant aux substitutions plus élevées sont fortement dispersés et indiquent d'une manière générale une décroissance surprenante du D.S. quand le M.S. augmente vers les valeurs les plus élevées :

1^o cette décroissance est d'autant plus rapide que la température de réaction est plus élevée, aussi bien en solution qu'en phase gazeuse;

2^o elle paraît aussi accélérée par une diminution du degré de pressage de l'alcali-cellulose.

Il apparaît donc que deux lois différentes se succèdent dans la fixation de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose :

Premier stade : M.S. < 2,5.

Croissance régulière du degré de substitution.

Il est possible de chercher théoriquement quelle peut être la loi la plus simple de cette fixation M.S. $\rightarrow$ $f(\text{D.S.})$, qui cadre avec les résultats expérimentaux. Cette fonction f doit être caractérisée par les points suivants :

$$\text{M.S.} = 0 \quad \text{pour} \quad \text{D.S.} = 0$$

$$\text{M.S.} \rightarrow \infty \quad \text{pour} \quad \text{D.S.} \rightarrow 3 \text{ (asymptote)}$$

$$\text{Limite } \frac{\text{M.S.}}{\text{D.S.}} = 1 \text{ quand } \text{D.S.} \rightarrow 0 \text{ (tangente à l'origine)}$$

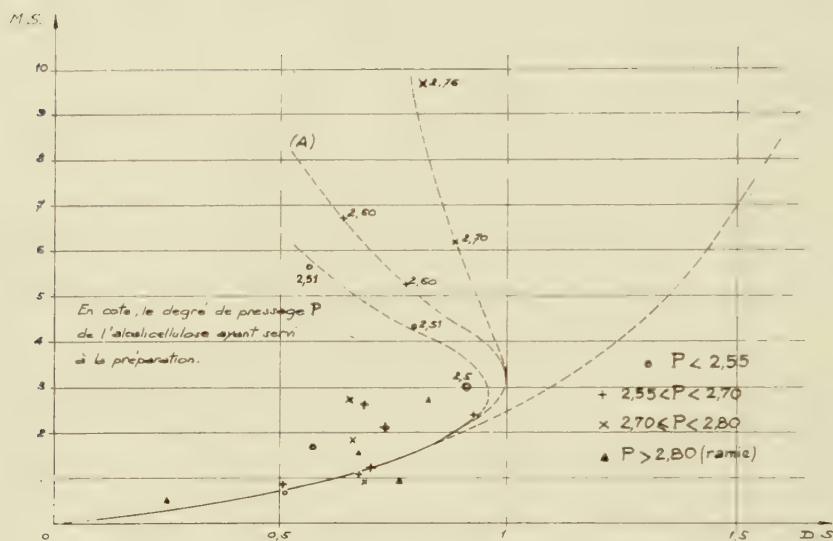


FIG. 9

Relation entre module et degré de substitution
I. Essais en solution à basse température (-7°C)

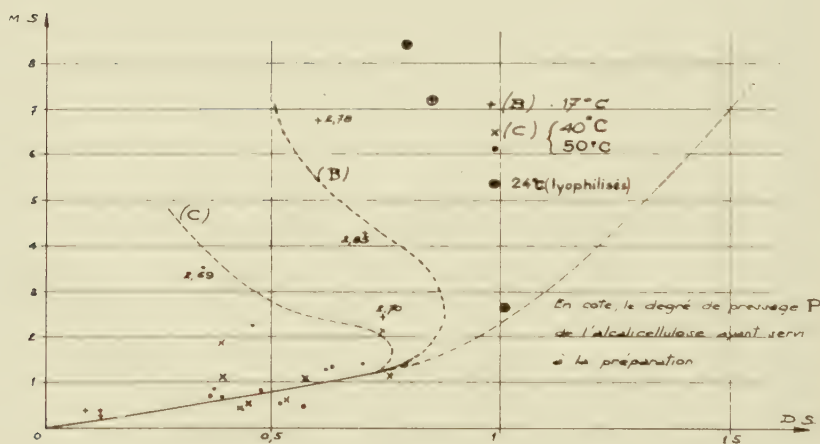


FIG. 10

Relation entre module et degré de substitution
II. Essais en solution à température moyenne

Nous avons trouvé que la courbe expérimentale obtenue, aussi bien à basse température qu'à température moyenne, obéit de manière satisfaisante à la loi empirique :

$$1 + \text{M.S.} = \left(1 - \frac{\text{D.S.}}{3} \right)^{-3}$$

Un développement en série (convergente pour D.S. < 1) nous donne alors :

$$\text{M.S.} = \text{D.S.} + \frac{2}{3} (\text{D.S.})^2 + \frac{10}{27} (\text{D.S.})^3 + \frac{5}{27} (\text{D.S.})^4 + \frac{7}{81} (\text{D.S.})^5 + \dots$$

Nous reviendrons tout à l'heure sur ce développement.

Deuxième stade : M.S. > 2,5.

Décroissance du degré de substitution.

Il est difficile d'admettre que certains oxhydriles d'abord substitués par l'oxyde d'éthylène réapparaissent dans la suite de la réaction, comme si les chaînes polyoxyéthyléniques formées sur ces oxhydriles étaient détruites : l'hydrolyse de ces chaînes peut être envisagée, avec libération de polyglycols. Cette hydrolyse serait possible, par les molécules d'eau retenues par la fibre cellulosique, mais elle est peu probable.

Nous pensons plutôt à l'une des deux hypothèses suivantes :

1° ou bien certains oxhydriles polyoxyéthyléniques disparaissent par pontage entre deux chaînes voisines en présence d'un agent déshydratant;

2° ou bien ils sont bloqués à l'extrémité de longues chaînes polyoxyéthyléniques pelotonnées sur elles-mêmes, soit par un simple empêchement stérique qui les laisse à l'abri des réactifs chimiques (en particulier l'anhydride phthalique), soit par des liaisons hydrogène. Le nombre réel d'oxhydriles polyoxyéthyléniques serait donc supérieur à celui indiqué par la mesure du degré de substitution.

Les résultats des études de viscosité des solutions aqueuses et de spectrographie infrarouge conduisent à penser que c'est la deuxième solution qui est l'image la plus probable de la réalité; le pontage est en effet très faible et n'intervient éventuellement que pour les produits très substitués (M.S. > 5) alors que la décroissance du degré de substitution commence en général bien avant.

C. — ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION

Compte tenu de ce qu'à basse température, la vitesse de réaction est suffisamment ralentie vis-à-vis de la vitesse de diffusion dans la fibre, il est possible d'effectuer certains calculs de cinétique. Nous avons repris les hypothèses et les notations de CROON et LINDBERG (9) qui ont amorcé le travail en vue de retrouver par le calcul la composition d'une hydroxyéthylcellulose hydrolysée par eux, puis analysée par chromatographie.

Le détail des calculs est donné en annexe (voir p. 75). Les résultats sont les suivants : si k_2 , k_3 , k_6 et k_F sont respectivement les constantes de réaction pour

la substitution sur les carbones C_2 , C_3 et C_6 du groupe glucose et sur un groupe déjà oxyéthylénique, le calcul donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} k_1 = \frac{4}{3} (k_2 + k_3 + k_6) \\ (k_2 + k_3 + k_6)^2 = \frac{12}{10} (k_2^2 + k_3^2 + k_6^2) \end{array} \right.$$

d'où il se déduit, en première approximation que :

sont respectivement proportionnels à

k_2	$/k_3$	$/k_6$	$/k_1$
1	/1	/10	/17

si la loi précédente $1 + \text{M.S.} = \left(1 - \frac{\text{D.S.}}{3}\right)^3$

est vérifiée (sous la forme de son développement limité en D.S.).

Et les constantes de réaction auraient les valeurs suivantes :

TEMPERATURE	k_2	k_3	k_6
- 7°C.....	$1,25 \times 10^{-6}$	$1,25 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$
- 17°C.....	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$

LICHTENSTEIN et TWIGG (123) indiquent pour la constante de réaction de l'oxyde d'éthylène sur l'eau en milieu basique (NaOH—N) :

$k = 4,93 \times 10^{-3}$ à 20 °C. Il est remarquable de constater que la constante de réaction sur l'oxhydrile primaire de la cellulose est très voisine de cette valeur.

CONCLUSIONS

1° L'oxyde d'éthylène semble se fixer préférentiellement sur les OH primaires de la cellulose; la vitesse de réaction est du même ordre de grandeur que celle de l'oxyde d'éthylène sur l'eau;

2° la fixation sur les OH secondaires semble très faible (dix fois moins importante que sur les OH primaires) (9) (33) (68);

3° la fixation sur les OH oxyéthyléniques semble presque deux fois plus rapide que celle sur les OH primaires de la cellulose, sans doute par suite d'une mobilité plus grande de l'atome d'hydrogène libéré du champ « cellulosique »; cela explique pourquoi la polymérisation des chaînes latérales est si rapide;

4° il semble vérifié qu'à basse température, la réaction se déroule comme une simple condensation de l'oxyde d'éthylène sur des oxhydriles alcooliques, suivant une loi voisine d'une relation linéaire en fonction du temps : $\text{M.S.} = 0,7 kt$, k étant la constante de réaction de l'oxyde d'éthylène sur les alcools en milieu NaOH (N). Dès la température de 15 °C cependant, les phénomènes de diffusion dans la fibre deviennent prépondérants, surtout pour des réactions prolongées.

CHAPITRE IV

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES

A. — ÉTUDE DES VISCOSITÉS DES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES

Les viscosités des solutions aqueuses d'hydroxyéthylcelluloses ont été mesurées par écoulement dans un tube de Baumé normalisé (à hauteur de chute constante) plongé dans un thermostat réglé à la température de $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Les solutions sont préparées à froid et filtrées soigneusement (détermination du taux d'insoluble). Les caractéristiques du viscosimètre utilisé sont les suivantes : volume de la boule : 1,13 centimètre cube; diamètre du capillaire : 0,586 millimètre.

Il n'a été possible, évidemment, que d'étudier des produits suffisamment substitués pour que la solubilité dans l'eau soit pratiquement totale : M.S. $\approx 1,5$.

Définitions

Les notations classiques suivantes sont utilisées :

1. Viscosité des solutions.

$$\eta_{cp} = K \rho t.$$

ρ poids spécifique des solutions (g/cm^3).

t durée d'écoulement (sec).

K coefficient caractéristique du tube ($K = 0,021$).

2. Viscosité spécifique.

$$\eta_{\text{spec}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

η_0 viscosité du solvant (eau) dans les mêmes conditions.

3. Viscosité intrinsèque.

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{sp}}}{C} \quad \text{quand} \quad C \longrightarrow 0$$

C = concentration de la solution ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$).

Précision de la mesure

Toutes les solutions utilisées, de concentrations variant entre 0,5 et 0,05 $\text{g}/100 \text{ cm}^3$, ont le même poids spécifique (à 0,001 près). Il en résulte que $\eta = K_1 t$, toutes les mesures étant effectuées avec le même viscosimètre.

Une série de dix mesures successives sur l'eau bidistillée nous donne : $t_m = 42,1$ secondes avec un écart-type $\sigma = 0,2$ seconde. La précision relative sur t , donc sur η , serait de l'ordre de 1 p. 100.

A. ÉTUDE DE LA VISCOSITÉ DES SOLUTIONS

Dans l'ensemble, *les produits les plus éthérifiés sont les plus dégradés*⁽¹⁾. Voici quelques chiffres qui donnent la viscosité à 25 °C des solutions aqueuses de concentration 2,5 g/litre.

M.S. = 1,69	$\eta = 2,41$ cp
M.S. = 2,04	$\eta = 1,79$ cp
M.S. = 4,29	$\eta = 1,35$ cp
Eau	$\eta = 0,894$ cp

Certains points correspondant à une substitution élevée se trouvent nettement au-dessus de cette courbe moyenne; nous y reviendrons par la suite.

B. ÉTUDE DES VISCOSITÉS INTRINSÈQUES

Pour l'échelle de concentrations étudiées, les courbes représentatives de $\frac{\eta_{sp}}{C}$ en fonction de C sont des droites, dont :

l'ordonnée à l'origine (viscosité intrinsèque) et la pente sont d'autant moins élevées que le produit est plus substitué (voir fig. n° 11, 12 et 13).

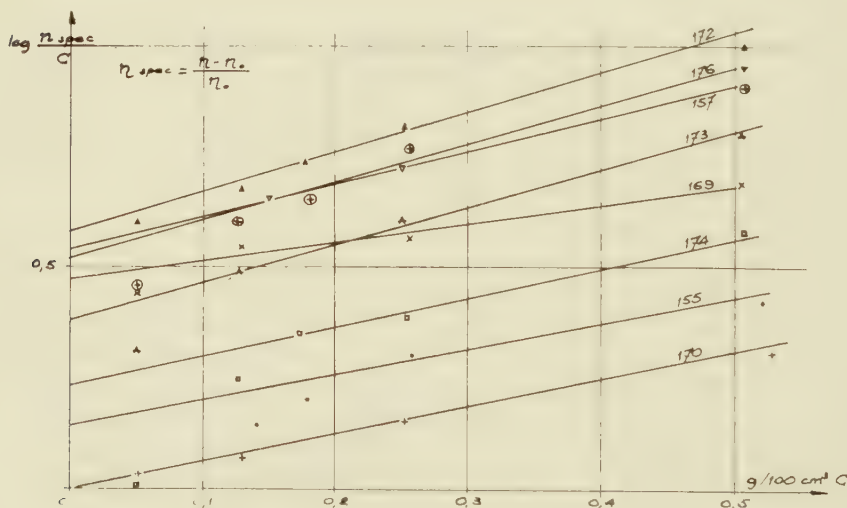


FIG. 11

Variation de la viscosité spécifique
en fonction de la concentration des solutions aqueuses

I. Produits préparés à - 7 °C

⁽¹⁾ Résultat déjà obtenu par JULLANDER (27) et MATSUDA (42).

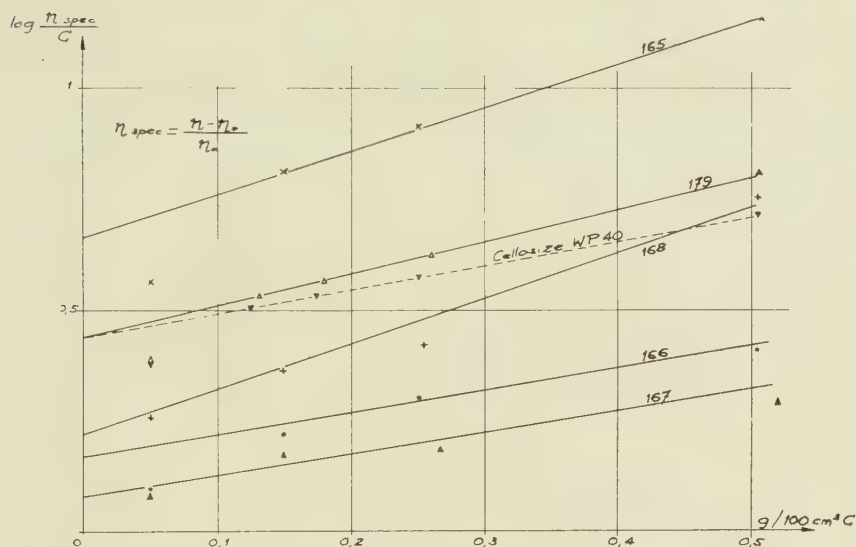


FIG. 12

Variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration des solutions aqueuses

II. Produits préparés à + 17 °C

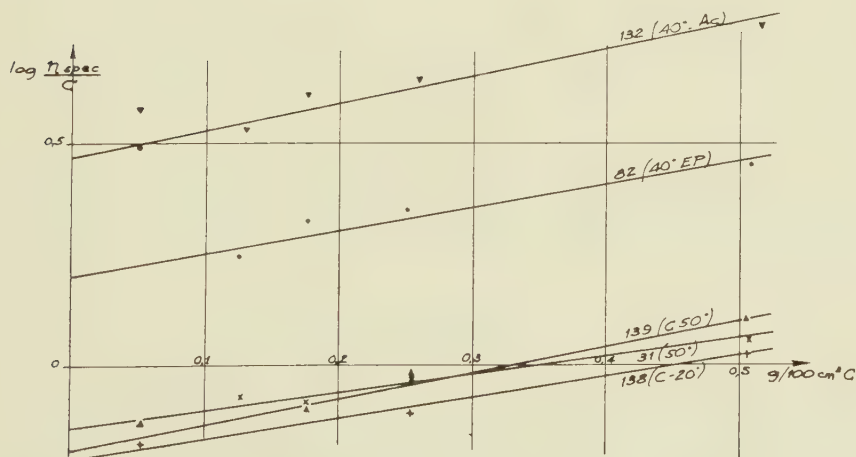


FIG. 13

Variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration des solutions aqueuses

III. Produits préparés à température élevée ou en phase gazeuse

L'étude des viscosités intrinsèques en fonction du module de substitution semble indiquer (voir fig. n° 14) :

— d'abord une diminution de la viscosité intrinsèque, d'autant plus rapide que la réaction est plus longue (la dépolymérisation est donc plus accentuée pour les produits préparés à basse température);

— puis, pour les produits de substitution élevée (M.S. 5), une certaine remontée de la viscosité intrinsèque, qui peut s'expliquer par l'influence des longues chaînes polyoxyéthyléniques dont le D.P. moyen peut atteindre alors des valeurs de l'ordre de 10.

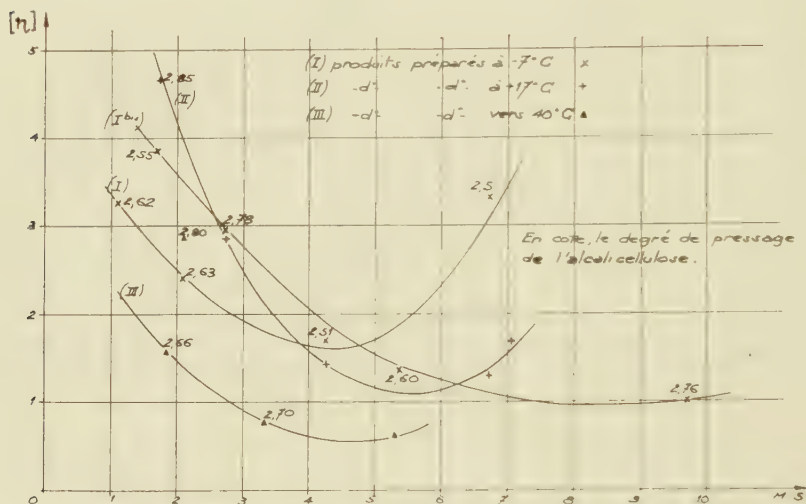


FIG. 14

Viscosité intrinsèque en fonction du module de substitution

Par ailleurs, il semble bien que le traitement de mercerisation ait une influence importante sur la dégradation : les produits préparés à partir d'alcali-cellulose à degré de pressage faible (2,5) sont plus dégradés que ceux qui ont subi un traitement moins brutal.

C. ÉTUDE DES MASSES MOLÉCULAIRES

Il est difficile de remonter aux masses moléculaires réelles, donc aux degrés de polymérisation, car il n'a pas été opéré de fractionnement.

Il faut cependant remarquer que les viscosités intrinsèques trouvées sont très basses : elles s'échelonnent entre 4,3 et 0,40, ce qui indique une très importante dégradation de la cellulose, due sans doute essentiellement à l'opération de trempage dans la soude. SÖNNERSKOG (60) attribue aussi les faibles viscosités en solution aqueuse à l'absence d'attraction des molécules d'eau par les OH primaires, à l'inverse de ce que produisent les groupements C_2H_5 dans l'éthyl-cellulose.

Il est possible d'obtenir un *ordre de grandeur* des masses moléculaires obtenues en appliquant, par extrapolation, les coefficients donnés par FROMENT (15) pour la formule de MARTIN :

$$[\eta] = 2,8 \times 10^{-4} M^{0,86}$$

Masse moléculaire totale : $M = (162 + 44 \text{ M.S.}) \text{ D.P.}$

Les valeurs obtenues pour M s'échelonnent alors entre 76 000 et 7 500 (ce qui correspondrait à des D.P. échelonnés entre 325 et 19). Ces très faibles valeurs de la masse moléculaire expliquent pourquoi l'aspect fibreux a pratiquement disparu pour ces produits à forte substitution, au profit d'un aspect purement cristallin.

Il faut remarquer aussi qu'une extrapolation à l'origine des courbes (D.P.-M.S.) donnerait, pour un M.S. voisin de 0, un D.P. de l'ordre de 600, alors que celui de la cellulose d'origine (linters de coton) est de l'ordre de 3 000. Cela confirme que la dégradation principale est due au traitement de mercerisation.

D. ÉTUDE DU PONTAGE ÉVENTUEL

KURIYAMA (35) a signalé un pontage important dans le cas des maléates, succinates et phtalates d'hydroxyéthylcellulose. Par ailleurs, la présence de longues chaînes polyoxyéthyléniques pourrait permettre ce pontage sur l'hydroxyéthylcellulose elle-même, par déshydratation interne par l'oxyde d'éthylène.

En réalité, l'étude comparée des solubilités et des viscosités ne permet pas de conclure d'une manière sûre à un pontage, malgré l'aspect de gommes dures de certains produits très substitués :

— diminution régulière du taux d'insoluble quand l'éthérisation augmente (voir fig. n° 15);

— pas de remontée spectaculaire de la viscosité intrinsèque (voir fig. n° 14).

Il faut noter cependant l'existence de valeurs élevées du coefficient K' de la formule de HUGGINS (120),

$$\frac{\eta_{\text{sp}}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C \quad \text{ou} \quad \log \frac{(\eta_{\text{sp}})}{C} = \log [\eta] + \frac{K'[\eta]C}{2,30}$$

avec une corrélation assez nette avec la longueur moyenne de chaînes polyoxyéthyléniques (voir fig. n° 17).

K' de l'ordre de 0,50 pour $\lambda = 1$

K' de l'ordre de 0,80 pour $\lambda = 5$

K' de l'ordre de 1,20 pour $\lambda = 10$

Remarque. Nous avons trouvé pour les produits préparés en phase gazeuse des valeurs de K' particulièrement élevées, inexplicables.

HAAS et ses collaborateurs (113) ont signalé d'ailleurs un phénomène analogue dans les hydroxyéthylnylons et l'ont attribué à une médiocre solubilité (dans l'acide formique dilué).

D'après (102) ces valeurs élevées de K' pourraient être l'indice d'un pontage, mais celui-ci est contredit par l'étude des solubilités. Il est plus probable que

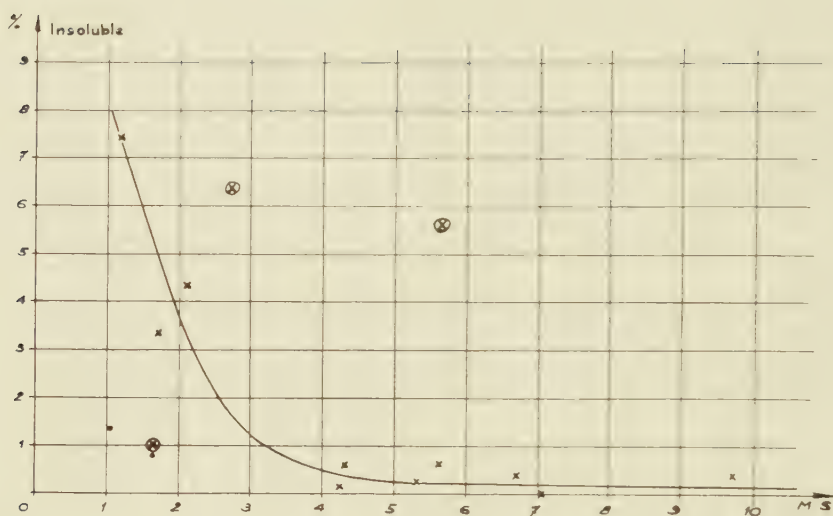


FIG. 15

Relation entre le taux d'insoluble dans l'eau à 20 °C et le module de substitution
(Produits commerciaux)

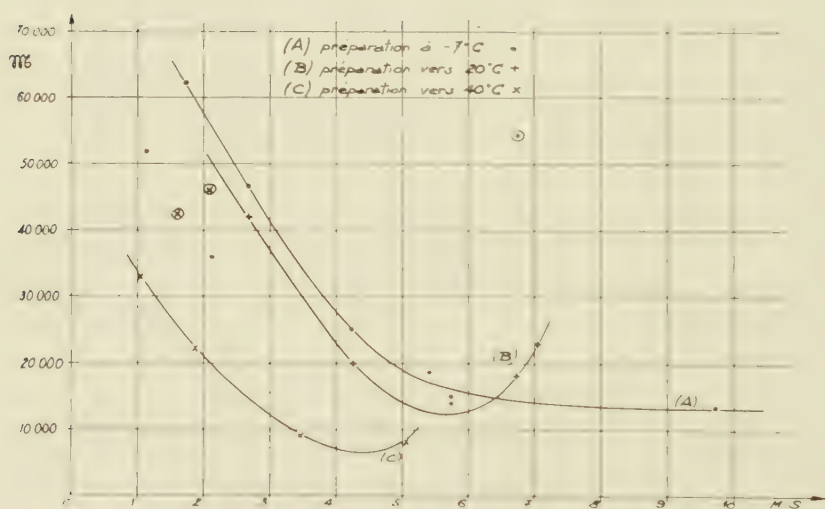


FIG. 16

Variation de la masse moléculaire
des hydroxyéthylcelluloses en fonction du module de substitution

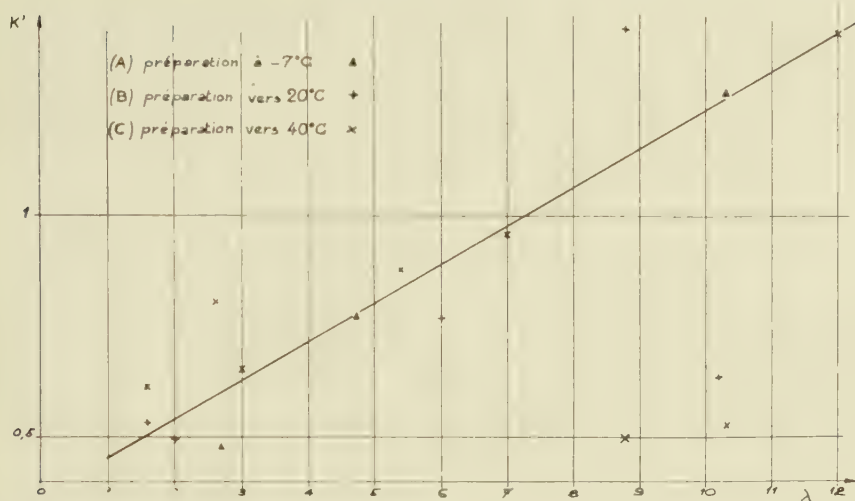


FIG. 17

Variation du coefficient de Huggins K'
 en fonction de la longueur moyenne λ des chaînes polyoxyéthyléniques

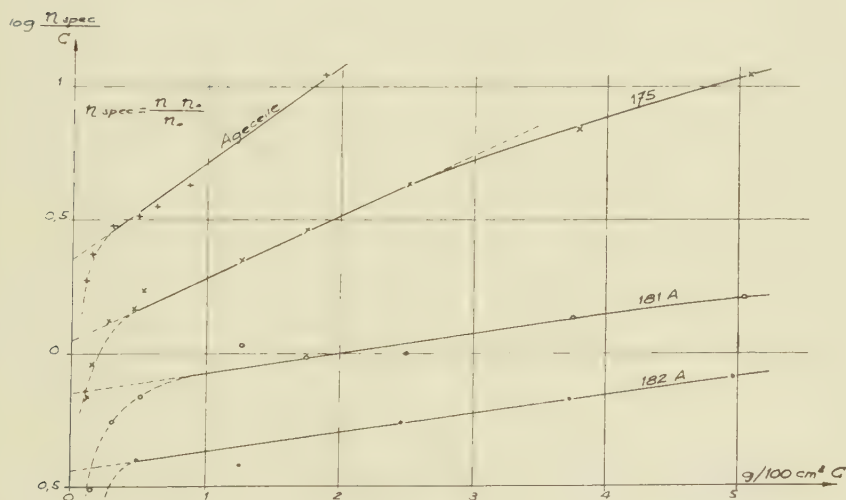


FIG. 18

Variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration des solutions aqueuses
 IV. Produits très dégradés

l'allongement des chaînes polyoxyéthyléniques, en écartant certains oxyhydriles, diminuerait l'affinité pour l'eau d'autant plus que ces chaînes seraient plus longues. L'eau serait donc en réalité un mauvais solvant des produits à haut degré de substitution.

Viscosités des solutions aqueuses d'hydroxyethylcellulose à 25°C

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \quad \log \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0 C} = \log [\eta] + K' [\eta] \frac{C}{2,303}$$

$$[\eta] = 2,8 \times 10^{-4} \eta^{0,86} \quad \eta = (162 + 44 \text{ M.S.}) \text{ D.P.}$$

HEC. n°	P (1)	M.S.	D.S.	λ	M 162 + 34 M.S.	INSOLUBLE EAU	$[\eta]$	K'	η	D.P.	θ°
						p. 100					
17.	3,0	2,16	0,46	4,7	256	0,17	0,40	—	5.700	22	35° ²
31.	2,7	3,45	0,34	10,3	314	9,78	0,72	1,28	9.100	29	49° ²
32.	2,8	1,27	0,63	2,0	217	85	—	—	—	—	49°
82.	2,66	1,88	0,39	4,8	249	0,43	1,58	0,79	22.500	90	40°C
132.	2,8	2,05	0,74	2,8	252	—	2,94	0,49	46.000	183	
138.	2,6	5,55	0,93	6,0	406	0,02	0,62	1,71	7.500	19	G 20°C
139.	2,6	5,05	0,58	8,7	384	0,57	0,64	2,09	8.000	21	G 50°C
155.	2,6	5,36	0,77	7,0	398	0,38	1,38	0,96	19.000	48	7°C
157.	2,5	6,79	0,63	10,7	461	5,64	3,35	0,53	54.500	118	
165.	2,85	1,70	0,86	2,0	235	2,19	4,68	0,50	76.500	325	17°C
166.	2,35	4,25	0,71	6,0	344	0,10	1,48	0,77	20.000	58	
167.	2,78	6,75	0,66	10,2	459	0,30	1,34	0,65	18.500	40	
168.	2,78	7,05	0,80	8,8	472	0,01	1,66	1,43	23.000	48	
169.	2,78	2,75	0,65	4,2	283	6,29	2,96	0,32	47.000	166	7°C
170.	2,76	9,72	0,81	12,0	590	0,31	0,99	1,42	13.200	22	
171.	2,55	0,73	0,51	1,4	193	65,2					
172.	2,55	1,69	0,57	3,0	235	1,04	3,85	0,66	62.000	264	
173.	2,63	2,04	0,77	2,6	252	4,34	2,40	0,81	36.000	143	
174.	2,51	4,29	0,79	5,4	513	0,65	1,70	0,89	25.000	49	
175.	2,51	5,62	0,60	8,8	409	0,70	1,10	0,50	15.000	37	
176.	2,63	1,15	0,70	1,6	211	7,37	3,28	0,62	52.000	246	
177.	2,58	0,80	0,52	1,5	196	48,6	—	—	—	—	
179A.		2,70	1,02	1,3	281	0,08	2,79	0,55	42.000	155	+ 24°C
Cellosize WP 40		1,60	0,69	2,3	232	0,96	2,79	0,46	43.000	185	Produits commer- ciaux
Agacelle ES.		1,02	0,50	2,0	206	1,29	2,20	0,39	33.000	160	

¹ P = degré de pressage.

² Neutralisation par HCl au cours de la purification.

Signalons d'ailleurs que pour les produits fortement substitués les courbes $\log \frac{\eta_{sp}}{C}$ fonction de C ne sont plus rectilignes que dans un domaine étroit de concentrations d'autant plus élevées que le produit est plus dégradé, avec une chute brutale de la viscosité spécifique au voisinage des concentrations nulles (voir fig. n° 18). Cela confirme le comportement anormal de ces produits en solution aqueuse.

La suite de l'étude donnera une explication plausible de ce phénomène, dans la nature paradoxalement hydrophobe de certains oxhydriles polyoxyéthyléniques, fortement liés par liaison hydrogène.

Remarque. — Les solutions aqueuses obtenues ne sont d'ailleurs pas stables : et, après quelques semaines de repos, les solutions à 50 g/litre laissent déposer une fraction importante du soluté (les fibres décantées sont bien de l'hydroxyéthylcellulose).

CONCLUSION

Les hydroxyéthylcelluloses à haut taux de substitution, solubles dans l'eau, sont des produits fortement dégradés, sans pontage apparent, mais les solutions ont un comportement anormal.

B. — SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE DES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES

A la suite des travaux récents effectués par de nombreux auteurs sur la cellulose et ses dérivés (99) (114) (119) (129) (138) la spectrographie infra-rouge apparaît comme un instrument d'étude rapide de la structure de ces produits.

MODE OPÉRATOIRE

Les spectres infra-rouges ont été enregistrés par un appareil PERKIN-ELMER 112 à simple faisceau, équipé d'une optique en bromure de potassium, puis par un appareil PERKIN-ELMER 21, avec optique en chlorure de sodium; nous avons utilisé des films minces obtenus à partir de solutions aqueuses (examinés à l'abri de l'humidité).

RÉSULTATS OBTENUS

Le spectre infra-rouge d'une hydroxyéthylcellulose commerciale purifiée par nos soins, est donné en annexe (fig. n° 25) avec un tableau d'interprétation de ce spectre (annexe D), compte tenu des indications générales de HERZBERG (117), de WEST (141) et des auteurs indiqués plus haut, en particulier de TSUBOI (138) :

1° par rapport au spectre de la cellulose, il faut noter l'apparition d'une bande supplémentaire vers 928 cm^{-1} , qui correspond aux vibrations de la liaison $-C(H_2)-O-C(H_2)-$ des chaînes polyoxyéthyléniques; mais cette bande est peu intense, ce qui est d'ailleurs assez rare;

2° par contre, la bande correspondant aux vibrations d'élongation de valence $C-H$ (groupement CH_2 ou CH), vers 2900 cm^{-1} , est relativement renforcée, ce qui est logique étant donné l'importance des chaînes polyoxyéthyléniques. La

6° mais une étude attentive de cette bande O-H permet de remarquer son élargissement toujours important vers les fréquences les plus basses jusque vers $3\,000\text{ cm}^{-1}$, ce qui pourrait montrer déjà une complexité plus grande du problème que nous retrouverons à l'occasion de l'étude des nitrates.

C. — DIFFRACTION DE RAYONS X

Nous avons essayé de suivre les transformations structurales subies par la cellulose au cours des réactions d'éthérisation par l'oxyde d'éthylène conduisant à l'hydroxyéthylcellulose.

Les diagrammes de rayons X ont été effectués et interprétés par MERING et OBERLIN, dans les laboratoires de l'IRCHA à Paris (12, quai Henri-IV).

MODE DE PRÉPARATION DES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES

Les réactions d'éthérisation détruisant progressivement l'état fibreux des celluloses, nous avons choisi pour cette étude des fibres de ramie dont les diagrammes de rayons X sont particulièrement bien définis.

La ramie a tout d'abord été fortement blanchie par deux traitements successifs au chlorite de soude en milieu acétique. Puis les fibres ont été ensuite immergées dans un bain de soude à 18 p. 100 pendant deux heures. Après un essorage sans lavage, à un degré de pressage voisin de 3,6 et un défibrage à sec sous azote de la galette obtenue, l'alcali-cellulose est traitée par une solution à 100 g/litre d'oxyde d'éthylène dans l'éther de pétrole, à la température de -7°C . En fin de réaction les échantillons sont lavés à l'éthanol acide, puis séchés sous vide sur P_2O_5 pendant quelques jours.

La réaction d'éthérisation a été menée pendant des temps plus ou moins longs conduisant à la fixation d'une quantité croissante d'oxyde d'éthylène.

TABLEAU 1

DURÉE DE RÉACTION -7°C	1 JOUR	2 JOURS	3 JOURS	7 JOURS
M.S.	0,50	1,00	1,50	2,80
D.S.	0,26 (?)	0,76	0,68	0,83
λ	?	1,3	2,2	3,5
Dénomination.	HEC 0,5	HEC 1,0	HEC 1,5	HEC 2,8

CONDITIONS D'EXAMEN DES ÉCHANTILLONS AUX RAYONS X

Comme nous l'avons dit, la ramie de départ a subi un traitement par immersion dans de la soude à 18 p. 100. Cette soude, nécessaire pour catalyser la réaction d'éthérisation, a en outre pour effet de merceriser la cellulose native de départ. C'est donc le schéma structural de la cellulose mercerisée (cellulose II) qui a servi de point de départ aux modifications entraînées par la réaction. Ces modifications ont été étudiées dans un plan perpendiculaire à l'axe des fibres.

La ramie mercerisée utilisée dans ce travail a pour paramètres, dans le plan considéré :

$$\left. \begin{array}{l} a = 7,8 \text{ \AA} \\ c = 9,4 \text{ \AA} \end{array} \right\} \beta = 61^{\circ}30'$$

Ces paramètres diffèrent légèrement des paramètres classiques. Les raisons de ces différences proviennent sans doute du blanchiment très poussé qui a été préalablement effectué sur la ramie. En effet, cette ramie très blanchie donne lieu à un diagramme de rayons X dont les réflexions diffèrent en intensité d'un diagramme de ramie peu blanchie. Ces modifications sont à rapprocher de celles que l'on obtient après gonflement à l'eau d'une cellulose native.

La figure 20 donne le schéma de la disposition latérale des chaînes dans la cellulose mercerisée, ainsi que dans une hydroxyéthylcellulose faiblement éthérifiée (HEC 0.5). Une reproduction des diagrammes est également donnée ci-joint.

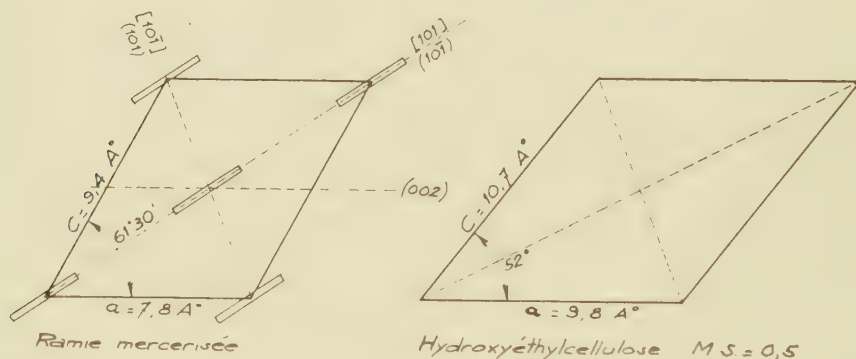


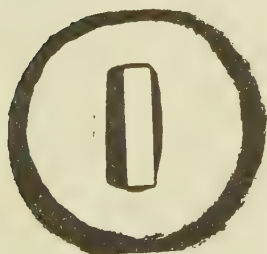
FIG. 20

Structure cristalline des hydroxyéthylcelluloses

Nous avons étudié, par diffraction des rayons X, un échantillon de ramie mercerisée et les quatre échantillons d'hydroxyéthylcellulose décrits ci-dessus (HEC 0,5, HEC 1,0, HEC 1,5 et HEC 2,8), voir tableau I.

Toutes les poses ont été effectuées avec un rayonnement monochromatique $\text{MoK}\alpha$. Les clichés ont été pris :

- sur des échantillons maintenus à l'abri de l'humidité après leur préparation, la pose étant faite sous vide en présence d'anhydride phosphorique;
- sur des échantillons ayant subi un gonflement maximum à l'eau, la pose étant faite sous atmosphère de vapeur d'eau saturante;
- sur des échantillons ayant été séchés après gonflement à l'eau, la pose étant faite sous vide en présence d'anhydride phosphorique.

*Alkali - cellulose**H.E.C. M.S. = 0,5**H.E.C. M.S. = 1,0**H.E.C. M.S. = 1,5**H.E.C. M.S. = 2,8*

Les mesures ont porté sur les distances réticulaires relatives aux familles de plans (002), (101) et (101). Le tableau ci-dessous donne ces valeurs $d_{(hkl)}$:

TABLEAU 2

	A			B			C		
	$d(002)$	$d(10\bar{1})$	$d(101)$	$d(002)$	$d(10\bar{1})$	$d(101)$	$d(002)$	$d(10\bar{1})$	$d(101)$
Cellulose mercerisée.....	4,1 ₂	4,3 ₃	7,2 ₀	—	—	—	—	—	—
HEC 0,5	4,2 ₄	4,5 ₂	9,1 ₈	—	4,3	—	—	4,3 ₄	8,3 ₄
HEC 1,0	—	4,3 ₈	10,5 ₄	—	4,3	—	—	4,3 ₄	10,0 ₉
HEC 1,5	—	4,3 ₃	11,4 ₀	—	4,2	—	—	4,4 ₂	11,9 ₉
HEC 2,8	—	4,2 ₃	—	—	4,2	—	—	4,2 ₀	—

MODIFICATIONS STRUCTURALES APPORTÉES PAR LA RÉACTION D'ÉTHÉRIFICATION

Considérons d'abord le cas des échantillons ayant été maintenus à l'abri de l'humidité après éthérification (A. Tableau 2). On voit que la fibre la moins substituée donne lieu à trois taches correspondant à des distances réticulaires plus grandes que les distances correspondantes de la cellulose mercerisée. Ceci correspond à une organisation des fibres de HEC 0,5 en une maille, différente de celle de la cellulose II, dont les paramètres sont :

$$\begin{array}{l} a = 9,8 \\ c = 10,7 \end{array} \quad \beta = 52^\circ$$

L'extension la plus importante s'est produite dans la direction [101] (grande diagonale de la maille). L'encombrement longitudinal devrait conduire à une augmentation de d_{101} supérieure à 2 Å. Il faut en déduire que les groupes oxyde d'éthylène fixés sur une chaîne cellulosique s'imbriquent partiellement entre deux chaînes voisines. Ceci est en accord avec ce que l'on sait de la disposition des chaînes dans la cellulose mercerisée. En effet le plan des anneaux de glucose est un plan à peu près bissecteur des plans (101) et (001). A ce stade de l'éthérification, l'hydroxyéthylcellulose conserve l'allure structurale de la cellulose mercerisée, malgré l'extension considérable de ses paramètres a et c .

Lorsque l'éthérification est plus poussée (HEC 1,0 et HEC 1,5) on constate que la réflexion (002) disparaît dans les diagrammes de rayons X. La réflexion (101) est remplacée par une bande étroite dissymétrique présentant un étalement dans la direction des grands angles. Les distances réticulaires $d_{10\bar{1}}$ correspondant aux maxima de ces bandes sont à peu de chose près les mêmes que la distance $d_{10\bar{1}}$ de la cellulose mercerisée de départ. Les réflexions (101) restent fines et correspondent à des distances réticulaires de plus en plus grandes au fur et à

mesure que l'éthérification se poursuit. Ce qui précède signifie donc qu'à partir d'un certain écartement des plans (101) on a en plus un glissement des ensembles de chaînes, assemblées en feuillets (101), suivant la direction [101]. Ce glissement est quelconque, ce qui détruit la périodicité entre les plans réticulaires (001).

La longueur moyenne des chaînes (λ tableau 1) mesurée chimiquement devrait conduire, par rapport à la cellulose mercerisée, à un écartement de d_{101} supérieur à 3 Å pour HEC 1.0. Les rayons X donnent 3,3 Å ce qui est satisfaisant. Pour HEC 1.5, l'augmentation de d_{101} est inférieure à celle que l'on peut prévoir d'après la valeur de λ . Il faut en conclure qu'à partir de ce stade les chaînes hydroxyéthyléniques sont partiellement repliées sur elles-mêmes.

L'échantillon le plus éthérifié que nous ayons étudié est une ramie de module de substitution égal à 2,8. Cet échantillon a pratiquement perdu l'aspect fibreux du matériel de départ. Les diagrammes de rayons X pris sur HEC 2,8 montrent, en plus de la disparition de la réflexion (002), l'extinction de la réflexion (101). Seule la bande (101) subsiste. Nous avons donc affaire ici à des feuillets (101) d'hydroxyéthylcellulose ne présentant pas d'écartement constant entre eux. Remarquons que tous les types d'HEC conservent dans ces feuillets (101) un écartement à peu près constant entre chaînes (les valeurs restent au voisinage de 4,3-4,4 Å) identique à celui mesuré sur la cellulose mercerisée.

ACTION DE L'EAU SUR LES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES

(B. TABLEAU 2)

Les hydroxyéthylcelluloses sont très sensibles à l'action de l'eau du fait de leur constitution.

En effet les groupes hydroxyéthyliques sont très fortement hydrophiles et dès qu'un écartement suffisant des chaînes cellulosiques a été obtenu la solubilité dans l'eau est totale (pour M.S. $\geq 1,5$). On a essayé de voir quelles étaient les modifications des diagrammes de rayons X après hydratation et pose dans une humidité relative égale à 100. Sous cette atmosphère on constate que, quel que soit le module de substitution, les réflexions (101) et (002) ont disparu au cours de l'hydratation. Comme dans le cas des échantillons secs à module de substitution élevé, la réflexion (101) est remplacée par une bande dissymétrique. Nous avons affaire à des diagrammes semblables à celui produit par HEC 2,8. Ceci s'explique en considérant que l'eau pénètre entre les plans présentant une forte densité de groupes hydrophiles [plans (101)]. L'eau écarte ces plans ou feuillets en détruisant la périodicité suivant [101]. Ces plans (101) peuvent à leur tour glisser les uns par rapport aux autres, détruisant la périodicité suivant [100]. Nous avons affaire ici à une structure bidimensionnelle.

RÉVERSIBILITÉ DU PHÉNOMÈNE DE GONFLEMENT

(C. TABLEAU 2)

Si l'on sèche ces échantillons ayant subi un gonflement maximum, ils donnent lieu à des diagrammes à peu près comparables à ceux donnés par les échantillons de départ (A. Tableau 2). Le phénomène est donc partiellement réversible, sauf toutefois dans le cas de HEC 0,5. En effet, cet échantillon ne présente plus, après une immersion dans l'eau suivie de séchage, que deux réflexions : (101) et

la bande (101). Ceci veut dire que les feuillets (101) qui ont glissé les uns par rapport aux autres lors de l'immersion, ne peuvent plus se replacer de façon à rétablir une périodicité entre plans (001). Il faut en déduire que, si, lors de l'éthérification, HEC 0,5 présente une analogie de structure avec la cellulose mercerisée, ce n'est que parce que la fibre conserve un « souvenir » de l'organisation du matériel de départ.

Remarque. — Pour M.S. = 2,8 toute organisation a disparu, mais à ce taux apparaissent de fines raies semblables à celles d'alcools aliphatiques cristallisés, ce qui semble l'indice de la présence d'une faible quantité de polyoxyéthylène-glycols occlus dans la fibre (de l'ordre au maximum de quelques p. 100). Une purification du produit a donc été effectuée par dissolution dans l'eau et reprecipitation par l'acétone : les raies en question ont disparu ce qui prouve que l'hypothèse était exacte.

TABLEAU

Comparaison des spectres infra-rouges de quelques hydroxyéthylcelluloses

(produits préparés par fixation d'oxyde d'éthylène gazeux sur un alcali-cellulose d'un degré de pressage voisin de 2,6)

ÉCHANTILLON	M. S.	D. S.	λ	MAXIMUM OH ₂ et OH déf. cm ⁻¹	OH val. cm ⁻¹	CH val. cm ⁻¹	a''
HEC 140.....	0,43	0,45	1,0	1.448	3.350	Néant ²	0
HEC 146.....	1,21	0,59	2,0	1.427	3.350	2.860	0,26
HEC 141.....	2,04	0,80	2,5	1.410	3.350	2.890	0,38
HEC 150.....	2,54	0,73	3,5	1.404	3.350	2.890	0,50
HEC 149.....	3,28	0,78	4,2	1.404	3.350	2.860	0,86
HEC 147.....	3,71	0,67	5,5	1.410	3.350	2.890	0,72
HEC 145.....	3,80	0,46	8,3	1.356	3.490	2.890	1,32
HEC 144.....	4,85	0,69	7,1	1.364	3.420	2.890	0,60(?)
HEC 139.....	5,05	0,58	8,7	1.350	3.490	2.890	2,10
Agecelle ES.....	1,02	0,50	2,0	1.424	3.390	2.860	0,44

¹ $a'' = \frac{I_{00}}{I_{90}}$
² La bande OH, très large, masque la bande CH.

Spectres infra-rouges obtenus sur un appareil Perkin-Elmer 112 avec optique KBr.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE LA NITRATION DES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES

Les hydroxyéthylcelluloses sont les seuls éthers cellulosiques qui conservent, comme la cellulose, trois oxhydriles estérifiables. Leur nitration par un mélange nitrant approprié devrait donc permettre l'obtention de trinitrates. Ces nitrates, signalés pour la première fois par SHORYGUIN et RIMASHEVKAYA en 1936 (59), ne semblent pas avoir fait l'objet d'étude sérieuse jusqu'à présent.

Nous étudions essentiellement la nitration en bain acétonitrique; quelques nitrations en bain sulfonitrique ont donné de très mauvais rendements et des produits visiblement très dégradés dont nous avons abandonné l'étude.

1. MODE OPÉRATOIRE

Le bain nitrant utilisé est le mélange ternaire couramment employé (105) :

$\text{NO}_3\text{H} = 50$ p. 100 $\text{AcOH} = 25$ p. 100 $\text{Ac}_2\text{O} = 25$ p. 100 en poids.

La température de nitration est de $14^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$; comme pour la cellulose, la réaction est fortement exothermique. Les nitrates obtenus sont *partiellement* solubles dans le bain de réaction, surtout dans le cas des hydroxyéthylcelluloses fortement éthérifiées : ils sont donc récupérés par coulée dans l'eau glacée, filtration et lavage à l'eau chaude, puis stabilisés soit par l'alcool méthylique à froid, soit par l'alcool éthylique à ébullition et enfin séchés sous vide sur P_2O_5 .

2. ANALYSE

Les taux d'azote sont mesurés par la méthode DEWARDA avec attaque « perhydrol-potasse » (130). Certaines difficultés ont été rencontrées par suite d'une dissolution insuffisante après saponification. Rappelons que la précision et la fidélité de cette méthode, exacte en moyenne, se traduisent par un écart type de $\pm 0,02$ sur le résultat. De nombreuses mesures au nitromètre de LUNGE ont permis de vérifier les taux d'azote ainsi obtenus.

3. SOLUBILITÉS

Les produits obtenus présentent les mêmes caractères de solubilité que les trinitrates de cellulose quand l'éthérification reste relativement faible (M.S. 2) :

- solubilité pratiquement totale dans l'acétone (insoluble 0,25 p. 100);
- dans un mélange alcool-éther 2/1 (insoluble $< 1,5$ p. 100);
- et dans l'acétate de butyle (solvant viscosimétrique).

Quand l'éthérisation est plus poussée, les caractères de solubilité varient : c'est ainsi que dans l'acétate de butyle les produits d'un M.S. 2 ne sont plus solubles; pour M.S. 4, la solubilité dans l'acétone disparaît aussi, ainsi que celle dans le nitrométhane. Le seul solvant que nous ayons pu trouver est alors l'acide acétique.

4. VARIATION DU TAUX D'AZOTE AVEC LA DURÉE DE NITRATION

Une série de nitrations comparées, pour des durées croissantes, a montré que la nitration était un peu moins rapide pour une hydroxyéthylcellulose voisine du monoéther, que pour les linters de coton.

TABLEAU

DURÉE DE NITRATION	H.E.C. 30 { M.S. = 1,34 D.S. = 0,61			CELLULOSE linters		
	AZOTE	RENDMENT	INSOLUBLE acétone	AZOTE	RENDIMENT	INSOLUBLE acétone
	p. 100		p. 100	p. 100		p. 100
44.....	11,36	1,47	0,04	14,08	1,78	0,04
52.....	11,45 ?	1,47	0,04	14,07	1,77	0,10
76.....	11,39	1,47	0,12	14,05	1,77	0,06
128.....	11,42	1,45	0,16	14,10	1,78	0,10
Théorie.....	11,82	1,61	—	14,14	1,89	—
Nitrations acétoniques à 14 ± 0,5 °C						
Stabilisation : 4 heures à ébullition dans éthanol 95°						

Nitrations acétoniques à 14 ± 0,5 °C.

Stabilisation : 4 heures à ébullition dans éthanol 95°.

Ce résultat a été vérifié par la suite pour des produits plus éthérisés :

H.E.C. 169 M.S. = 2,75

½ heure de nitration N = 7,99 p. 100;

1 heure de nitration N = 8,05 p. 100;

2 heures de nitration N = 8,27 p. 100.

Nitrations acétoniques à 14° ± 0,5 °C.

Stabilisation au méthanol à froid.

La nitration des hydroxyéthylcelluloses apparaît donc comme une opération d'autant plus difficile qu'elles sont plus éthérisées :

1° Pour M.S. < 3, on peut considérer qu'une nitration de 2 heures à 14 °C permet de nitrer au maximum;

2° Pour M.S. > 3, cette durée est peut être insuffisante. Il a été pratiquement impossible de nitrer un produit M.S. 9,72 puisqu'après 3 heures de nitration, il n'a été récupéré que 12 p. 100 à peine du produit nitré, totalement soluble dans le bain de nitration, malgré une présentation en carrés minuscules apte à améliorer la nitration.

5. VARIATION DU TAUX D'AZOTE AVEC L'ÉTHÉRIFICATION

Les trinitrates d'hydroxyéthylcelluloses ont, théoriquement un taux d'azote qui diminue quand le module de substitution augmente, suivant la loi :

$$N \text{ p. } 100 = \frac{42}{297 + 44m}$$

cas particulier, pour $x = 3$ de la formule générale :

$$N \text{ p. } 100 = \frac{14x}{162 + 45x + 44m}$$

x = degré de nitration ($0 \leq x \leq 3$)

m = module de substitution.

En réalité, la variation du taux d'azote avec le M.S. (voir fig. n° 21) n'est pas conforme à cette loi : le taux d'azote réel est toujours inférieur à la valeur théorique, et la différence ΔN est d'autant plus élevée que le module de substitution augmente.

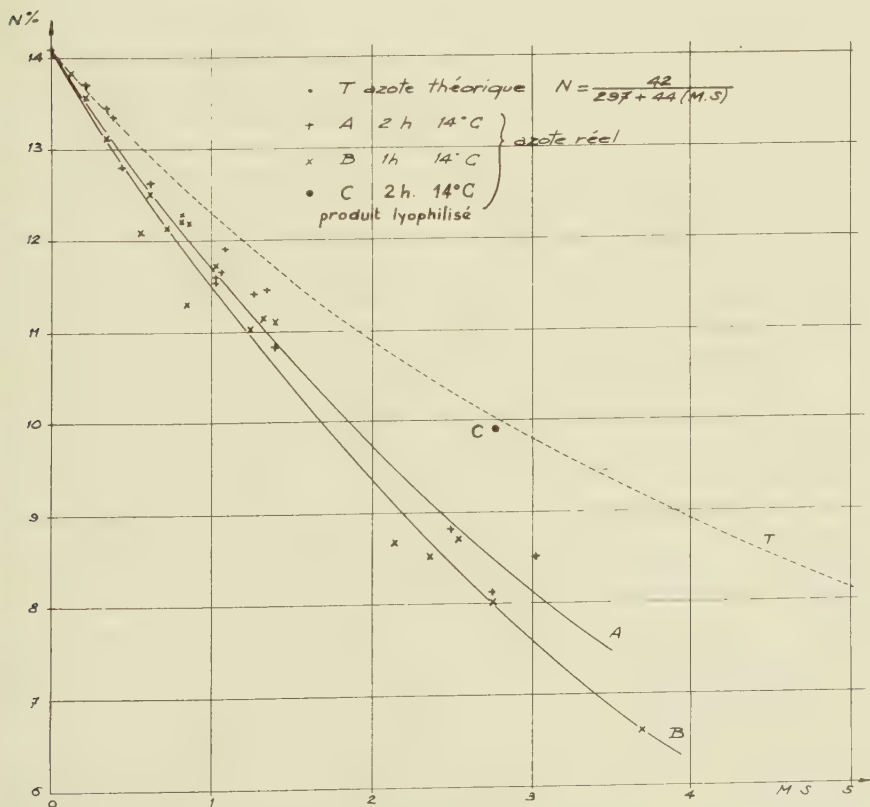


FIG. 21

Variation du taux d'azote des nitrates en fonction du module de substitution

Autrement dit, la nitration des hydroxyéthylcelluloses ne permet pas l'obtention de trinitrates, même en utilisant un bain nitrant peu oxydant comme le mélange acétonitrique ternaire : plus le module de substitution est élevé, plus s'abaisse le degré de nitration (dédduit de la formule générale précédente) pour s'éloigner sensiblement de la valeur maximum théorique égale à trois. Les tableaux A et B donnent en annexe le détail des résultats obtenus. L'écart est relativement important, puisque les valeurs suivantes sont obtenues en moyenne pour le degré de nitration x :

M.S. = 1	$x = 2,85$	
M.S. = 2	$x = 2,65$	voir figure n° 22
M.S. = 3	$x = 2,40$	

Cet écart n'est pas dû à une nitration incomplète dans le temps : en effet, nous avons soumis plusieurs fois à une surnitration de 1 heure dans un nouveau bain des échantillons déjà nitrés 2 heures à 14 °C, puis essorés et séchés sur anhydride phosphorique : les taux d'azote augmentent de moins de 1 p. 100.

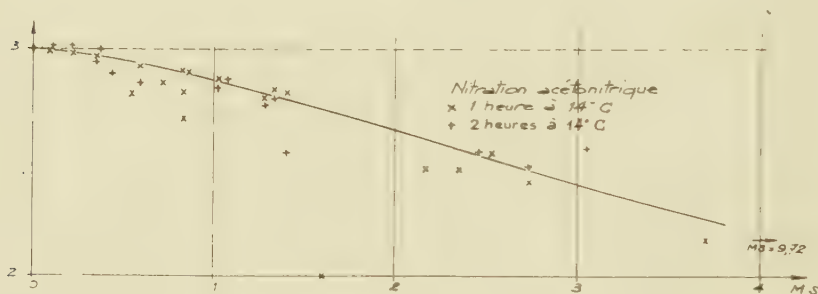


FIG. 22

Variation du degré de nitration en fonction du module de substitution

Exemples :

1. Agecelle E.S. :

Première nitration.....	N = 11,52	$x = 2,83$
Surnitration.....	N = 11,65	$x = 2,85$

2. Cellosize WP 40 :

Première nitration.....	N = 10,86	$x = 2,85$
Surnitration.....	N = 10,92	$x = 2,86$

D'autre part, les nitrates sont en général solubles dans le bain de nitration et, même quand il y a un insoluble, son taux d'azote est le même que celui du soluble.

6. VARIATION DU RENDEMENT AVEC L'ÉTHÉRIFICATION

Le rendement pondéral de la nitration, c'est-à-dire le rapport entre le poids de nitrate obtenu et celui de cellulose mise en nitration, est lié théoriquement au module de substitution m et au degré de nitration x (nombre de groupements NO_2 par groupe glucose) par la formule :

$$\rho = 1 + \frac{45x}{162 + 44m} \quad (0 \leq x \leq 3)$$

Pratiquement, nous avons toujours obtenu expérimentalement des rendements nettement inférieurs à la valeur théorique, correspondant à $x = 3$ (voir tableaux A et B). Par contre, une comparaison des rendements réels aux rendements calculés à partir du degré de nitration donné par le taux d'azote, indique un accord certain, compte tenu de ce que le rendement ainsi calculé est supérieur en moyenne au rendement réel :

1° d'une valeur 0,07 pour les nitrations de 2 heures, avec stabilisation à l'alcool éthylique à ébullition;

2° d'une valeur 0,05 pour celles de 1 heure, avec stabilisation à l'alcool méthylique à froid.

Cette différence rend compte des pertes systématiques en cours de manipulation et elle est relativement faible compte tenu de la solubilité des nitrates dans le bain de réaction.

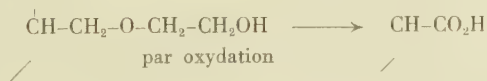
L'étude des rendements confirme donc celle des taux d'azote.

Par ailleurs, signalons qu'une prolongation de la nitration au-delà de 2 heures se traduit par une chute rapide du rendement, de l'ordre de 10 p. 100 après 4 heures (1,34 au lieu de 1,47 par exemple) accompagnée par un accroissement important du taux d'insoluble dans l'acétone : les hydroxyéthylcelluloses sont déjà des produits fortement dégradés et il ne faut pas pousser la nitration trop longtemps pour limiter cette dégradation au minimum.

7. ÉTUDE DU DEGRÉ DE NITRATION

La corrélation constatée entre le module de substitution et le degré de nitration est encore plus nette avec le degré moyen de polymérisation $\bar{n}$ des chaînes polyoxyéthyléniques. Il apparaît donc que le degré de nitration est d'autant plus bas que les chaînes polyoxyéthyléniques sont plus longues. Cet abaissement peut s'expliquer :

1° soit par une destruction par oxydation des chaînes les plus longues, ce qui devrait se traduire par l'apparition de groupements carboxyliques :



Or un dosage de l'acidité des nitrates en milieu non aqueux par le méthylate de soude (142) ne décele pas la présence de ces groupements. D'autre part, les polyéthylèneglycols sont des produits qui se nitrent sans difficulté majeure ;

2° soit par un pontage partiel par certaines chaînes polyoxyéthyléniques longues. Cette deuxième hypothèse est plausible, mais l'étude des solubilités et des viscosités des solutions aqueuses des hydroxyéthylcelluloses indique nettement que ces produits ne sont pas pontés. Par contre, l'insolubilité pratiquement totale des nitrates, quand l'éthérification a été poussée suffisamment loin, pourrait être un indice de pontage des nitrates. Il n'est pas impossible en effet qu'un pontage très partiel se produise au cours de la nitration en bain acétonitrique ternaire par déshydratation de deux extrémités des chaînes polyoxyéthyléniques voisines par une molécule d'anhydride acétique :



3° soit tout simplement par la présentation physique des hydroxyéthylcelluloses fortement substituées qui ont l'aspect d'un gel compact dans lequel l'enchevêtrement des chaînes polyoxyéthyléniques doit empêcher la pénétration de l'acide jusqu'à certains oxhydriles. D'autre part, la solubilité presque totale des nitrates dans le bain de nitration n'empêcherait pas le blocage de ces oxhydriles, qui pourrait être dû à de fortes liaisons hydrogène (dont la spectrographie infra-rouge confirmera l'existence).

Cette dernière hypothèse paraît vérifiée par la constatation suivante (voir tableau E) : dans un grand nombre de cas, il y a pratiquement égalité entre l'écart $(3-x)$ du degré de nitration à la valeur maximum, et l'écart $(D.S.)' - (D.S.)$ du degré de substitution mesuré à l'anhydride phthalique à celui déduit par calcul extrapolé de la loi expérimentale $1 + M.S. = \left(1 - \frac{(D.S.)'}{3}\right)^{-3}$.

Dans ce cas, les oxhydriles non nitrables seraient aussi inaccessibles à l'anhydride phthalique. Mais remarquons que dans les autres cas, on a toujours $3 - x > (D.S.)' - (D.S.)$: la différence pourrait correspondre soit à l'éventuel pontage précédent, soit plutôt à une mauvaise pénétration de l'acide dans la fibre (différence égale à 0,10 en moyenne dans le cas de 2 heures de nitration, et à 0,14 dans le cas de 1 heure de nitration, mais pouvant atteindre des valeurs de l'ordre de 0,40).

D'autre part, nous avons soumis à l'action du même bain de nitration en grand excès, d'une part un produit obtenu par lyophilisation se présentant sous l'aspect physique d'une masse légère très facilement pénétrable par l'acide, d'autre part un produit de taux de substitution voisin mais obtenu par précipitation et se présentant sous l'aspect gélatineux habituel :

a. dans le premier cas (produit lyophilisé) après 5 heures de nitration :

$$N = 9,95 \text{ p. } 100 \quad \rho = 1,11 \quad x = 2,98 \text{ pour } M.S. = 2,70$$

le taux d'azote théorique est donc obtenu, avec un rendement faible (*th* : $\rho = 1,48$) : c'est le seul cas où nous ayons pu obtenir le taux d'azote théorique, probablement par suite d'une structure différente des chaînes polyoxyéthyléniques;

b. dans le deuxième cas (produit précipité) après 3 heures de nitration :

$N = 6,55 \text{ p. } 100$ au lieu de la valeur théorique $N' = 8,70 \text{ p. } 100$ pour $M.S. = 4,25$,

nous retrouvons l'écart habituel. En vue d'étudier les relations de cet écart avec la structure de la fibre, nous avons dissout le produit (avec de grandes difficultés)

dans l'acide acétique et avons soumis à une nouvelle nitration, dans le même bain, le produit reprécipité par l'eau; le taux d'azote obtenu est alors $N = 6,85$ p. 100. L'amélioration de la présentation physique n'a donc pas permis de remonter le taux d'azote qui reste très inférieur à la valeur théorique : 0,60 oxhydriles par groupe glucose apparaissent définitivement bloqués et inaccessibles à l'agent nitrant, alors que 0,10 seulement ont été rendus accessibles par la reprécipitation.

Il apparaît donc que *l'aptitude à la nitration de l'hydroxyéthylcellulose est contrecarrée d'une part par certaines liaisons hydrogène suffisamment fortes pour bloquer certains oxhydriles oxyéthyléniques, d'autre part par la structure désordonnée de la fibre due probablement au chevauchement des chaînes polyoxyéthyléniques qui empêche les molécules acides de pénétrer jusqu'aux oxhydriles.*

8. ÉTUDE DES SPECTRES INFRA-ROUGES DES NITRATES

Nous avons tracé les spectres infra-rouges des nitrates dans les mêmes conditions opératoires que ceux des produits non nitrés en examinant des films minces secs obtenus à partir de solutions dans l'acétone (ou certains mélanges acétoniques).

Nous donnons en annexe (voir fig. n° 26) le spectre d'un nitrate d'hydroxyéthylcellulose préparé par nos soins, avec son interprétation conforme à certaines données de la littérature (99) (114) (117) (119) (129) (138) (141).

Les points caractéristiques de ce spectre sont :

a. *L'affaiblissement important de la bande CH* ($2\,900\text{ cm}^{-1}$) qui retrouve la même importance que dans la nitrocellulose.

b. *La disparition presque totale de la bande OH* ($3\,600\text{ cm}^{-1}$). Pour faire apparaître celle-ci, il est nécessaire d'utiliser des films relativement épais : il est alors possible de comparer la bande OH des nitrates avec celle des nitrocelluloses à haut degré de nitration et de doser quantitativement les O-H résiduels par la mesure de la pente des droites représentatives de la densité optique à cette longueur d'onde en fonction de l'épaisseur des films (préparés à partir de solutions dans un mélange acétone-acétate de butyle ou dans le nitrométhane). La densité optique est obtenue par intégration de la surface des bandes entre $3\,500$ et $3\,700\text{ cm}^{-1}$. Le travail correspondant a été effectué pour nous par LECLERCQ au Laboratoire Central des Poudres; les droites expérimentales obtenues encadrent assez exactement celles d'un trinitrate de cellulose à 14 p. 100 d'azote, nitré dans le même bain acétonitrique (voir fig. n° 24). Le nombre d'oxhydriles pratiquement libres par groupe glucose serait voisin de 0,04 ce qui indiquerait un degré de nitration de 2,96, incompatible avec le taux d'azote réel des produits (en fait, il existe bien de faibles liaisons $\text{NO}_2 \dots \text{OH}$ dans la nitrocellulose, mais la fréquence de vibration des OH montre qu'elles sont négligeables).

c. *Une étude attentive de ces bandes O-H* a montré qu'en réalité celles-ci étaient plus larges que celles des trinitrates de cellulose correspondants et s'étendaient vers les nombres d'ondes inférieurs atteignant souvent son maximum vers $3\,400\text{ cm}^{-1}$: cet élargissement serait l'indice de la présence simultanée d'oxhydriles fortement liés par liaison hydrogène. HENRY (communication personnelle) a obtenu des résultats semblables dans l'étude des oxhydriles alcooliques en présence de cétones ou d'éthers. En effet, HENRY a étudié le comportement de la bande O-H de l'alcool méthylique libre ou en solution dans différents solvants

organiques : la fréquence de vibration diminue de $3\,600\text{ cm}^{-1}$ à l'état libre à $3\,400\text{ cm}^{-1}$ dans l'éther éthylique, tandis que l'intensité, à concentration égale, est pratiquement doublée (au contraire, dans le nitrate d'isopropyle ou le nitropropane, les résultats sont très voisins de ceux obtenus à l'état libre, ce qui confirme que les groupements NO_2 ne sont que très faiblement liés aux OH). Il apparaît donc que, à côté du petit nombre d'oxhydriles pratiquement libres précédemment signalés, et dosés par LECLERCQ, il existerait dans les nitrates d'hydroxyéthylcellulose un nombre relativement important d'oxhydriles fortement liés, qui pourraient être ceux des chaînes polyoxyéthyléniques les plus longues, que le pelotonnement (indiqué par l'étude des diagrammes de rayons X) amènerait au voisinage des ponts oxygène des liaisons éthers de ces chaînes. Il se formerait alors une liaison hydrogène solide, qui pourrait résister aussi bien à la nitration qu'à l'estérification par l'anhydride phthalique ou tout autre agent.

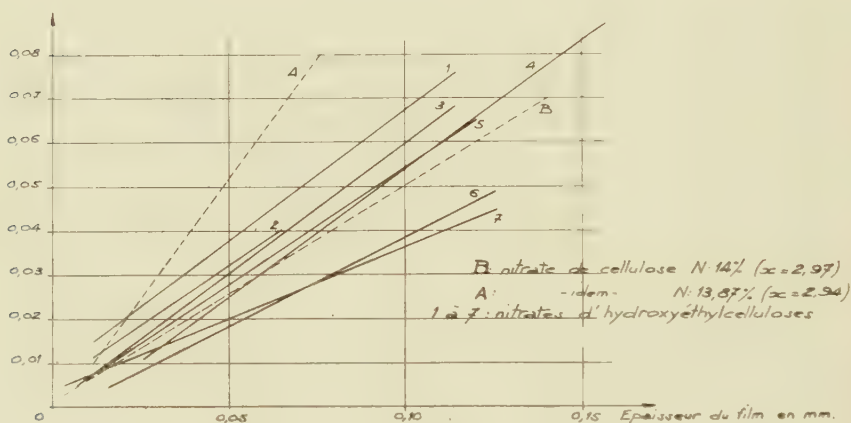


FIG. 24

Densité optique d'absorption sur la bande OH ($3\,600\text{ cm}^{-1}$)
en fonction de l'épaisseur du film : D. O. $k \cdot e \cdot [\text{OH}]$

La spectrographie infra-rouge confirme donc que l'impossibilité d'obtenir des trinitrates serait due à la présence dans les hydroxyéthylcelluloses fortement substituées de certains oxhydriles fortement liés aux ponts éther des chaînes polyoxyéthyléniques par des liaisons hydrogène.

9. ÉTUDE DE LA STABILITÉ DES NITRATES

Pour étudier la stabilité des nitrates préparés en milieu acétonitrique, nous avons mesuré comparativement la perte de poids et la baisse de taux d'azote de quelques produits après un séjour de 10 heures dans l'étuve à 100° . Dans l'ensemble (voir tableau C) la perte de poids est très faible (au maximum 0,50 p. 100) et la variation de taux d'azote est de l'ordre de grandeur de la précision de la mesure (baisse maximum 0,07 — écart type de la mesure = 0,02). Les nitrates d'hydroxyéthylcelluloses préparés en bain acétonitrique sont donc stables en première approximation.

10. ÉTUDE DES VISCOSITÉS DES NITRATES

Nous avons mesuré les viscosités au tube de Baumé de solutions de nitrates dans l'acétate de butyle. Les résultats obtenus en fonction de la concentration se placent sur des courbes dont l'allure générale ressemble beaucoup à celles des solutions correspondantes d'une nitrocellulose préparée dans les mêmes conditions.

Mais les viscosités sont dans l'ensemble beaucoup plus faibles :

Viscosité à 20 °C d'une solution à 0,1 p. 100 dans l'acétate de butyle :

Trinitrate de cellulose témoin.....	$\eta = 2,50$ cp
Nitrate HEC 36 (M.S. = 0,14).....	$\eta = 1,34$ cp
Nitrate HEC 32 (M.S. = 1,27).....	$\eta = 1,05$ cp
Nitrate HEC 17 (M.S. = 2,16).....	$\eta = 0,80$ cp

(les produits de M.S. plus élevé sont partiellement insolubles dans l'acétate de butyle).



FIG. 23

Variation de la viscosité intrinsèque des solutions de nitrate dans l'acétate de butyle en fonction du module de substitution

Il en est de même des *viscosités intrinsèques* qui sont d'autant plus basses que les hydroxyéthylcelluloses sont plus éthérifiées (voir fig. n° 23) :

Trinitrate de cellulose témoin.....	$(\eta) = 11,6$
Nitrate HEC 36 (M.S. = 0,14).....	$(\eta) = 6,9$
Nitrate HEC 32 (M.S. = 1,27).....	$(\eta) = 4,0$
Nitrate HEC 17 (M.S. = 2,16).....	$(\eta) = 0,74$

Cette dégradation importante est due essentiellement au traitement préalable de mercerisation par la soude : l'extrapolation à l'origine des abscisses de la courbe représentative de la variation de (η) en fonction de M.S. donnerait, pour M.S. = 0 (x) voisin de 7 au lieu de (y) = 12 pour la nitrocellulose qui n'a pas subi ce traitement de mercerisation. Nous avons d'ailleurs pu vérifier que le vieillissement de l'alcali-cellulose de départ a une grosse importance : pour un traitement ultérieur presque identique,

$(\eta) = 5,9$ pour un vieillissement de 2 heures sous azote.

$(\eta) = 3,1$ pour un vieillissement de 72 heures sous azote.

$(\eta) = 2,1$ pour un vieillissement de 168 heures sous azote.

D'autre part, la viscosité intrinsèque est liée directement au degré de polymérisation par la formule générale de MARTIN qui s'applique à tous les dérivés celluloseux :

$$(\eta) = K (\text{D.P.})^{\alpha}$$

En considérant qu'à la limite, pour les produits peu substitués, les valeurs de K et α sont les mêmes que pour les nitrocelluloses, il est possible de calculer des valeurs approchées du degré de polymérisation des nitrates :

Pour le trinitrate de cellulose $(\eta) = 0,0108$ D.P. = $0,365 \times 10^{-4}$ M (HARLAND, 114).

M = masse moléculaire totale moyenne d'où pour les nitrates d'hydroxyéthylcelluloses :

$$(\eta) = 0,365 \times 10^{-4} \times (297 + 44 \text{ M.S.}) \text{ D.P.}$$

Les valeurs trouvées pour D.P. sont dans l'ensemble assez faibles : elles s'échelonnent, pour nos essais, entre 625 et 67, alors que pour la nitrocellulose témoin elle serait de 1 070.

Il faut remarquer que la diminution du D.P. en fonction de l'augmentation du M.S. n'apparaît pas nettement : elle est masquée par d'autres facteurs, en particulier le traitement de mercerisation, dont les conditions n'ont pas été constantes d'un essai à l'autre. Il semble cependant que, pour un M.S. voisin de 0, le D.P. soit de l'ordre de 500 (au lieu de 700 pour les produits non nitrés) - pour un M.S. voisin de 1, le D.P. de l'ordre de 300 (au lieu de 500) : la dégradation produite par le traitement de nitration acétonitrique est donc faible par elle-même.

11. CONCLUSION

La nitration des hydroxyéthylcelluloses en milieu acétonitrique ne permet pas l'obtention de trinitrates : c'est une opération d'autant plus difficile que les produits sont plus substitués et elle est limitée aux oxhydriles accessibles à l'agent nitrant : ceux-ci sont, d'une part, en première approximation, les mêmes que ceux accessibles à l'anhydride phthalique, d'autre part ceux qui ont échappé à l'éthérification. Les longues chaînes polyoxyéthyléniques, pelotonnées probablement sur elles-mêmes, échappent à la nitration, comme probablement à toute estérification, par suite de l'existence de fortes liaisons éther, et de la difficulté de pénétration des réactifs à l'intérieur des fibres encombrées par ces chaînes polyoxyéthyléniques.

Les nitrates obtenus sont, dans le cas des hydroxyéthylcelluloses peu substituées, des produits voisins des nitrates de cellulose, mais beaucoup plus dégradés : les caractères de solubilité sont les mêmes, mais la présence de chaînes polyoxyéthyléniques leur confère quelques propriétés particulières. Dans le cas des hydroxyéthylcelluloses très substituées, ce sont des gommes de taux d'azote très faible, difficiles à solubiliser, par suite d'un pontage possible entre chaînes polyoxyéthyléniques : produits peu intéressants pour les applications éventuelles.

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1° La fixation de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose nécessite la présence *in situ* d'un catalyseur alcalin (NaOH) ou acide (BF_3) qui intervient directement dans le cours de la réaction;

2° à basse température (-7°C), la vitesse de la réaction est commandée par l'ouverture du cycle de l'oxyde d'éthylène, suivie immédiatement d'une condensation sur les oxhydriles de la cellulose (ou, d'une manière parasite, sur ceux de l'eau, ce qui abaisse considérablement le rendement);

3° une étude cinétique montre que la condensation se fait préférentiellement sur l'oxhydrile primaire, ou plus rapidement encore, sur les oxhydriles déjà éthérifiés, d'où la formation accélérée de longues chaînes polyoxyéthyléniques;

4° une élévation de température de 10°C décuple alors, en première approximation, la vitesse de réaction, qui est du même ordre de grandeur que celle de l'oxyde d'éthylène sur les alcools qu'elle semble reproduire exactement;

5° à température plus élevée (20°C), la diffusion de l'oxyde d'éthylène dans la fibre freine la réaction, dont elle fixe la vitesse; celle-ci varie peu avec la température; le processus de la condensation proprement dite n'apparaît pas modifié;

6° d'une manière générale, les chaînes polyoxyéthyléniques sont, en apparence, d'autant plus longues que la température de réaction et la concentration de l'oxyde d'éthylène sont plus élevées;

7° en réalité, il est impossible d'atteindre par l'analyse le degré de substitution réel, car les chaînes polyoxyéthyléniques les plus longues conduisent à un empêchement stérique tel que l'oxhydrile terminal est bloqué par de fortes liaisons hydrogène avec les ponts éthers de ces chaînes et ne peut réagir à aucun réactif chimique;

8° plus la température de réaction est élevée, plus il se forme de chaînes polyoxyéthyléniques enchevêtrées, surtout dans les domaines amorphes de la cellulose; la structure des produits hautement substitués est donc très compliquée;

9° le traitement par la soude, puis l'éthérification, dégradent beaucoup la cellulose, et les masses moléculaires des hydroxyéthylcelluloses sont toujours très faibles (de l'ordre de 70 000 pour le monoéther, de l'ordre de 15 000 pour les plus substitués);

10° les produits sont d'autant plus dégradés que l'éthérification est plus poussée, surtout quand elle est effectuée à température élevée;

11° l'effet des chaînes polyoxyéthyléniques sur la viscosité intrinsèque se traduit par une faible remontée de celle-ci dans les produits très substitués;

12° malgré l'existence de coefficients K' de HUGGINS très élevés, il ne paraît pas se produire de pontage, du moins dans l'échelle des températures de réaction étudiées;

13° les diagrammes de rayons X montrent que la fixation de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose se traduit d'abord par l'apparition d'une structure cristalline particulière, correspondant à un élargissement dans le sens de la plus grande diagonale de la maille de la cellulose mercerisée, puis par un désordre croissant;

14° les nitrates d'hydroxyéthylcellulose sont, aux substitutions peu élevées, des produits très voisins des nitrates de cellulose, mais fortement dégradés; aux substitutions élevées, ce sont des gommes de taux d'azote très faible difficiles à solubiliser;

15° en bain acétonitrique ternaire, il est impossible d'obtenir des trinitrates, par suite de l'inaccessibilité des oxhydriles terminaux des chaînes polyoxyéthyléniques les plus longues, fortement liés par liaison hydrogène aux ponts éther de ces chaînes;

16° la vitesse de la nitration est d'autant moins rapide que l'éthérification a été plus poussée, par suite du ralentissement causé à la pénétration de l'agent nitrant par l'enchevêtrement des chaînes polyoxyéthyléniques.

ANNEXES

- A. FIXATION EN SOLUTION DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE SUR LA CELLULOSE.
 - B. FIXATION EN PHASE GAZEUSE DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE SUR LA CELLULOSE.
 - C. ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION D'ÉTHÉRIFICATION DE LA CELLULOSE.
 - D. SPECTRES INFRA-ROUGES DES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES ET DE LEURS NITRATES.
 - E. NITRATION : TABLEAUX DES RÉSULTATS.
 - F. LISTE DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.
-

ANNEXE A

FIXATION EN SOLUTION DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE SUR LA CELLULOSE

1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN OXYDE D'ÉTHYLÈNE

$t = 48,7^{\circ}\text{C}$

Solvant : acétone

Durée : 3 heures

CONCENTRATION g/litre	98	10	25	12	-
M.S.	1,27	0,61	0,36	0,21	0,14
D.S.	0,63	0,52	0,23		-

$t = -7^{\circ}\text{C}$

Solvant : éther de pétrole

Durée : 7 jours

CONCENTRATION g/litre	105	105,2	105,4	105,8
M.S.	2,04	1,15	0,80	0,58
D.S.	0,77	0,70	0,52	

2. INFLUENCE DU SOLVANT

Après 7 jours à -7°C :

Solution acétone à 160 g/litre..... M.S. = 0,20
 Solution éther de pétrole à 94 g/litre..... M.S. = 2,34

Après 16 heures vers 20°C :

Solution acétone à 140 g/litre..... M.S. = 0,24
 Solution éther de pétrole à 96 g/litre..... M.S. = 2,37

Après 8 heures à 40°C :

Solution acétone à 140 g/litre..... M.S. = 1,08
 Solution éther de pétrole à 96 g/litre..... M.S. = 2,06

Après 3 heures à 40°C :

Solution acétone à 98 g/litre..... M.S. = 1,20

3. INFLUENCE DE LA SOUDE

Réactions sur la cellulose préalablement gonflée, en présence de soude.

Après 7 jours à -7°C :

En solution éther de pétrole à 94 g/litre..... M.S. = 0,20

Après 5 jours à 18°C :

En solution éther de pétrole à 96 g/litre..... M.S. = 0,10

En solution acétone à 140 g/litre..... M.S. = 0,19

Après 3 heures à 40°C :

En solution acétone à 140 g/litre..... M.S. = 0,44

Après 17 heures à 40°C :

En solution éther de pétrole à 96 g/litre..... M.S. = 1,70

Après 15 heures à $40^{\circ}\text{C} \longrightarrow 18^{\circ}\text{C}$:

En solution acétone à 160 g/litre..... M.S. = voisin de 2

4. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE RÉACTION

a. Réaction sur l'alcali-cellulose à basse température (-7°C).

Concentration : 105 g/litre, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ dans éther de pétrole.

Proportions réactionnelles : 1 g de cellulose pour 100 centimètres cubes de solution (M.S. maximum théorique = 37).

Degré de pressage alcali-cellulose : 2,5 à 2,6.

Durée de réaction :	2 jours	5 jours	7 jours	15 jours	30 jours
M.S.	0,73	1,69	2,04	4,29	5,62

b. Réaction à température moyenne.

En solution acétonique à 50 g/litre, pour obtenir M.S. voisin de 1, il faut :

10 heures à 35°C

3 heures à 50°C

En solution dans l'éther de pétrole à 100 g/litre, pour obtenir M.S. voisin de 2, il faut :

7 jours à -7°C

12 heures à 17°C

8 heures à 40°C

c. Tableau des résultats (avec l'indication du degré de pressage P de l'alcali-cellulose).

En solution acétonique, ramenée à 50 g/litre :

16 heures à 32°C	M.S. = 0,61 (P = 3,07)
24 heures à $34,7^{\circ}\text{C}$	M.S. = 1,90 (P = 2,97)
8 heures à 40°C	M.S. = 0,39 (P = 2,77)
3 heures à $48,7^{\circ}\text{C}$	M.S. = 0,62 (P = 2,79)
9 heures à $48,7^{\circ}\text{C}$	M.S. = 0,78 (P = 2,69)

Solution éther de pétrole ramenée à 100 g/litre :

8 heures à 24°C	M.S. = 2,70 (P = 2,50)
2 jours à 24°C	M.S. = 7,10 (P = 2,59)
5 jours à 24°C	M.S. = 8,70 (P = 2,55)
3 heures à 40°C	M.S. = 1,26 (P = 2,60)
6 heures à 40°C	M.S. = 2,10 (P = 2,60)
8 heures à 40°C	M.S. = 2,14 (P = 2,77)

5. INFLUENCE DE L'ALCALI-CELLULOSE

a. Le vieillissement de l'alcali-cellulose, sous azote, améliore la fixation de l'oxyde d'éthylène ; il faut 24 heures pour obtenir, toutes conditions égales par ailleurs, le module de substitution maximum, sans doute parce que cette durée est nécessaire pour obtenir une répartition régulière de la soude à l'intérieur des fibres. Par contre, le degré de substitution n'est pas influencé.

Durée de vieillissement.....	2 heures	5 heures	24 heures	72 heures
M.S.....	0,57	0,73	0,82	0,84
D.S.....	0,43	0,39	0,37	0,38

b. *Le taux de pressage* joue un rôle important : une augmentation du taux de pressage favorise l'éthérification, sans doute parce que l'eau joue un rôle important dans la réaction (nous avons vérifié par ailleurs que sa présence est nécessaire, comme pour l'éthérification des alcools — 118 : en effet, aucune fixation n'a lieu par addition de soude méthanolique à de la cellulose préalablement gonflée) : mais un pressage très poussé de la cellulose renverse cette tendance, par suite sans doute d'une réduction des réactions secondaires.

Toutes conditions égales par ailleurs :

	Concentration : 50 g/litre			Concentration : 100 g/litre		
Taux de pressage P.....	3,43	3,08	2,79	2,82	2,69	2,50
Module de substitution....	0,79	0,68	0,62	1,30	1,34	1,47

Il faut donc éviter $P = 2,80$ qui donne une éthérification minimum.

Par contre, le degré de substitution ne paraît pas influencé.

6. RENDEMENT EN OXYDE D'ÉTHYLÈNE

(rapport du poids réellement fixé au poids consommé)

Influence de la concentration en oxyde d'éthylène.

Réaction de 3 heures à 48,7 °C, en solution acétonique :

Concentration.....	98	49	25	12	7 g/litre
Rendement.....	23	33	37	59	83 %

Influence du taux de pressage P de l'alcali-cellulose.

Réaction de 3 heures à 48,7 °C en solution acétonique :

Concentration : 100 g/litre :

P =	2,69	2,82
Rdt	42 %	23 %

Concentration : 50 g/litre :

P =	3,43	3,08	2,79
Rdt =	27 %	28 %	33 %

I. — Essais en phase liquide

N° ESSAI	CELLULOSE	DÉGRE DE PRESSAGE	SOLVANT	TEMPÉ- RATURE	DI REE	COCCEN- TRATION	AUGMEN- TATION DE POND.	CENDRES	E	M.S.	D.S.	γ	OBSERVATIONS
				°C	h	g/l	p. 100	p. 100	p. 100				
17.....	A.C.	2,97	ACÉTONE	34,7	24	57	—	—	58,6	2,16	0,46	4,7	Vieillessement A.C. 2 h 5 h 24 h 72 h
20.....	A.C.	3,07		32	16	68	44,0	14	22,5	0,83	0,60	1,4	
21.....	C.A.	—		32	16	68	—	—	10,6	0,38	0,18	2,1	
23.....	A.C.	3,43		48,8	3	51,4	25,2	0,7	22,0	0,81	0,48	1,7	
25.....	A.C.	3,08		48,7	3	61	22,2	0,5	15,4	0,57	0,43	1,3	
26.....	A.C.	3,08		48,7	3	61	24,5	1,2	19,8	0,73	0,39	1,8	
27.....	A.C.	3,08		48,7	3	61	25,0	0,5	22,2	0,82	0,37	2,2	
28.....	A.C.	3,08		48,7	3	61	21,9	0,3	22,8	0,84	0,38	2,2	
30.....	A.C.	2,69		48,7	3	100	45,1	3,2	36,4	1,34	0,61	2,2	
31.....	A.C.	2,69		48,7	9	98	—	—	93,6	3,45	0,34	10,3	
32.....	A.C.	2,82		48,7	3	98	44,3	1,5	34,4	1,27	0,63	2,0	
33.....	A.C.	2,79		48,7	3	49	20,4	1,2	16,5	0,61	0,52	—	
34.....	A.C.	—		48,7	3	25	2,7	0,6	9,7	0,36	0,13	2,8	
35.....	A.C.	2,71		48,7	3	12	5,7	0,7	5,7	0,21	—	—	
36.....	A.C.	2,65		48,7	3	7	4,0	0,7	3,8	0,14	—	—	
37.....	A.C.	2,50		48,7	3	95	36,4	1,1	38,0	1,40	0,73	1,9	

A.C. = alcali-cellulose; C.A. = cellulose activée; E = 27,15 (M.S.).

I. — Essais en phase liquide

N° ESSAI	CELLULOSE	DEGRÉ DE PRESSAGE	SOLVANT	TEMPÉ- RATURE °C	DURÉE	CONCEN- TRATION g l	AUGMEN- TATION DE POIDS	CENDRES		E	M.S.	D.N.	λ	OBSERVATIONS
								p. 100	p. 100					
82....	A.C.	2,66	E.P.	40	6 h	89	92	3,8		51,0	1,88	0,39	4,8	
87....	A.C.	2,60	E.P.	40	3 h	89	31	1,8		30,4	1,12	0,76	1,5	
89 bis..	C.A.	-	A.	40	3 h	155	26	1,1		11,9	0,44	0,44	1,0	
90....	A.C.	2,60	E.P.	40	6 h	46	17	0,1		19,0	0,70	0,53	1,3	
92....	C.A.	-	A.	40	3 h	85	17	0,3		11,7	0,43	0,42	1,0	Acétone vieillie.
94....	C.A.	-	A.	40 puis 18	15 h	163		-		54,0	Voisin de 2	Voisin de 0,45	4,4	
101....	A.C.	2,70	E.P.	7	7 j	94	69	1,4		63,5	2,34		5,2	
104....	A.C.	2,70	E.P.	7	5 j	94	77	1,4		51,7	1,90	0,67	2,8	
107....	A.C.	2,60	E.P.	7	3 j	96	27	0,7		25,5	0,94	0,69	1,4	
119....	A.C.	2,70	A.	17	16 h	140	19,4			6,5	0,24	0,13		
120....	A.C.	2,70	E.P.	17	16 h	96	107	1,7		64,2	2,37	0,76	3,1	
123....	A.C.	2,70	E.P.	7	16 j	96	9	1,4		169	6,22	0,88	7,1	
127....	A.C.	2,66	E.P.	7	30 j	96	15	1,3		71,0	2,62	0,68	3,8	Manvaise péné- tration du réactif.
129....	C.A.		E.P.	40	17 h	96	32	1,7		28,5	1,05	0,57	1,8	
131....	A.C.	2,8	A.	40	8 h	140	88	0,8		29,3	1,08	0,39	2,8	
132....	A.C.	2,8	E.P.	40	8 h	96	70	3,0		55,7	2,05	0,74	2,8	
136....	C.A.	-	A.	18	5 j	140	6	0,1		5,2	0,19			
137....	C.A.	-	D.M.F.A.	18	5 j	139	2	0,2		10,8	0,40			

A.C. = alcali-cellulose; C.A. = cellulose activée; A. = acétone; E.P. = éther de pétrole; D.M.F.A. = diméthylformamide.

I. — Essais en phase liquide

N° ESSAI	CELLU- LOSE	DEGRÉ DE PRESSAGE	SOLVANT	TEMPÉ- RATURE °C	DURÉE	CONCEN- TRATION g/l	AUGMEN- TATION DE POIDS	CENDRES		E	M.S.	D.S.	λ	OBSERVATIONS
								p. 100	p. 100					
154....	A.C.	2,6	ÉTHÉR DE PÉTROLE	7	7 j	94	-	-	-	67,4	2,49	0,92	2,7	
155....	A.C.	2,6		7	15 j	94	-	-	-	145	5,36	0,77	7,0	
156....	A.C.	2,6		- 7	30 j	94	-	-	-	184	6,79	0,63	10,7	
157....	A.C.	2,5		7	7 j	102	-	-	-	82,0	3,01	0,90	3,3	
159....	A.C.	2,5		7	7 j	102 4	-	-	-	28,8	1,05	0,68	1,5	
160....	A.C.	2,5		7	7 j	102 8	-	-	-	11,4	0,42	-	-	
161....	C.A.	-		7	7 j	82	-	-	-	10,5	0,385	0,12	3,2	+ BF ₃ (10 cm ³)
162....	C.A.	-		7	7 j	82	-	-	-	19,0	0,70	0,09	7,8	+ BF ₃ (2 cm ³)
163....	C.A.	-		7	7 j	82	-	-	-	20,3	0,75	0,13	5,8	+ BF ₃ (0,5 cm ³)
164....	A.C.	2,85		17	3 h	100	-	-	-	11,7	0,43	-	-	
165....	A.C.	2,85		17	8 h	100	-	-	-	46,2	1,70	0,86	2,0	
166....	A.C.	2,85		17	24 h	100	-	-	-	115	4,25	0,71	6,0	
167....	A.C.	2,78		17	48 h	100	-	-	-	183	6,75	0,66	10,2	
168....	A.C.	2,78		17	5 j	100	-	-	-	191	7,05	0,80	8,8	
169....	A.C.	2,78		7	7 j	100	-	-	-	74,5	2,75	0,65	4,2	
170....	A.C.	2,76		7	28 j	100	-	-	-	264	9,72	0,81	12,0	

C.A. = cellulose activée; A.C. = alcali cellulose.

I. — Essais en phase liquide

N° ESSAI	CUL- LUS	DÉGRE DE PRESSAGE	SOLVANT	TEMPÉ- RATURE	DURÉE	CONCEN- TRATION	AUGMEN- TATION DE POIDS	CENDRES	E	M. S.	D. S.	γ	OBSERVATIONS
			ETHER DE PÉTROLE			g/l	p. 100	p. 100	p. 100				
171....	A.C.	2,55		7	2 j	105	(-46)	-	19,9	0,735	0,51	1,4	
172....	A.C.	2,55		7	5 j	105	-21	-	45,9	1,69	0,57	3,0	
173....	A.C.	2,63		7	7 j	105	1,5	-	55,3	2,04	0,77	2,65	
174....	A.C.	2,51		7	15 j	105	24	-	116,5	4,29	0,79	5,4	
175....	A.C.	2,51		7	30 j	105	103	-	154	5,62	0,61	8,8	
176....	A.C.	2,63		7	7 j	105/2	-24,5	-	31,2	1,15	0,70	1,6	
177....	A.C.	2,58		7	7 j	105/4	31	-	21,7	0,80	0,52	1,55	
178....	A.C.	2,58		7	7 j	105/8	46	-	15,6	0,575	-		Produit lyophi- lisé.
179 A...	A.C.	-		24	8 h		-	-	-	2,70	1,02	2,7	Produit préci- pité.
179 B...	A.C.	-		24	8 h	-	-	-	-	2,35	1,07	2,4	
181 A...	A.C.	-		24	48 h		-	-	-	7,10	0,85	8,4	
182 A...	A.C.	-		24	5 j		-	-	-	8,70	0,79	11,0	
184....	A.C.	3,59		7	1 j	106	27,5	-	13,5	0,50	0,26 ?	1,9 ?	
185....	A.C.	3,59		7	2 j	106	42,5	-	26,3	0,97	0,76	1,3	Ramie.
186....	A.C.	3,59		7	3 j	106	69,0	-	41,3	1,52	0,68	2,2	
187....	A.C.	3,59		7	7 j	106	121	-	77,6	2,86	0,83	3,45	

ANNEXE B

FIXATION EN PHASE GAZEUSE DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE SUR LA CELLULOSE

1. EFFET THERMIQUE

La réaction nettement exothermique produit à la longue un échauffement local de la cellulose suffisant pour provoquer dans certains cas un noircissement déjà signalé par certains auteurs (14) (60). Remarquons, cependant, que les produits bruts obtenus sont toujours colorés en jaune, plus ou moins foncé, par suite de la présence de composés polyoxyéthyléniques; mais cette coloration disparaît au cours de la purification.

2. RENDEMENT EN OXYDE D'ÉTHYLÈNE

Le rendement en oxyde d'éthylène (c'est-à-dire le rapport entre le poids d'oxyde d'éthylène réellement fixé pour un poids donné mis en réaction) est en général assez faible : la proportion d'oxyde d'éthylène fixé sur la cellulose est de l'ordre de 10 à 20 % de la quantité totale consommée; autrement dit, l'oxyde d'éthylène forme préférentiellement des polyglycols avec la soude aqueuse présente. Dans certaines conditions, ce rendement peut être amélioré : une valeur maxima de 40 % a pu être atteinte.

2¹ Plus l'éthérification est importante, plus ce rendement est bas :

Exemple : dans les mêmes conditions opératoires ($t = t' = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Après 15 minutes.....	M.S. = 2,04	Rendement : 40 %
Après une journée.....	M.S. = 5,55	Rendement : 21 %

2² A éthérification égale, ce rendement est meilleur quand la température de fixation (t) est plus élevée ou quand la pression du gaz est plus basse (liée à t' °C température).

Exemples : dans des conditions voisines :

a. $t' = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	M.S. = 5,55	Rendement : 21 %
$t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	M.S. = 5,05	Rendement : 36 %

b. $t' = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$	M.S. = 3,80	Rendement : 10,5 %
$t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$	M.S. = 3,71	Rendement : 21 %

c. $t' = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	M.S. = 5,55	Rendement : 21 %
--	-------------	------------------

d. $t' = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	M.S. = 4,85	Rendement : 10,7 %
--	-------------	--------------------

La marche de la réaction secondaire de formation des polyglycols apparaît donc assez différente de celle de l'éthérification de la cellulose.

3. VITESSE D'ÉTHÉRIFICATION

3¹ Dans tous les cas, la quantité d'oxyde d'éthylène fixée est sensiblement proportionnelle à la durée de la réaction, tous paramètres égaux par ailleurs (M.S. fonction linéaire du temps) : il est donc possible de parler de vitesse d'éthérification à une température donnée.

3². Une élévation de température de la réaction se traduit par une augmentation rapide de cette vitesse d'éthérisation : au cours de deux essais, conduits en parallèle avec la même alcali-cellulose, sous la même pression d'oxyde d'éthylène, la fixation est deux fois plus rapide à 80 °C qu'à 40 °C.

Pour une consommation sensiblement égale d'oxyde d'éthylène, le module de substitution obtenu est :

A 40 °C.....	M.S. = 1,21 (après 14 minutes)
A 80 °C.....	M.S. = 3,71 (après 8 minutes)

La réaction d'éthérisation de la cellulose est donc favorisée préférentiellement par une augmentation de température : un calcul simple à partir des données précédentes semble indiquer que, entre 40 °C et 80 °C, la vitesse de réaction est multipliée par 2,6 pour l'éthérisation de la cellulose et par 1,7 pour la formation des polyglycols.

3³. Une augmentation de pression de l'oxyde d'éthylène se traduit par une amélioration sensible de l'éthérisation, toutes choses égales par ailleurs. C'est ce que semblent montrer les trois essais suivants (t = 20 °C) :

Pour t' = 20 °C.....	en 15 minutes M.S. = 2,04
Pour t' = 25 °C.....	en 26 minutes M.S. = 4,85
Pour t' = 30 °C.....	en 10 minutes M.S. = 6,15

Il est probable en effet que la pénétration du réactif dans la fibre est améliorée par la pression. Mais l'influence déjà signalée sur le rendement en oxyde d'éthylène précédemment défini semble indiquer que la réaction de formation des polyglycols est favorisée beaucoup plus.

4. RÉPARTITION DE L'ÉTHÉRIFICATION

La mesure comparée du M.S. et du D.S. et l'examen du λ (longueur moyenne des chaînes $\lambda = \frac{\text{M.S.}}{\text{D.S.}}$) conduit aux conclusions suivantes :

4¹ Plus l'éthérisation est importante, plus les chaînes polyoxyéthyléniques sont polymérisées :

Exemple : t' = 20 °C t = 15 °C

— après consommation de 4,5 g d'oxyde d'éthylène M.S. = 1,05, D.S. = 0,70, $\lambda = 1,5$;

— après consommation de 19,4 g d'oxyde d'éthylène M.S. = 3,67, D.S. = 0,94, $\lambda = 3,9$.

Il n'est pas rare d'obtenir des longueurs moyennes correspondant à 7 ou 8 éléments oxyéthyléniques, alors que le degré de substitution dépasse très rarement 1.

Pour l'ensemble de nos essais, les résultats obtenus indiquent qu'en moyenne, à la température de 20 °C $\lambda = 1 + 0,2 (\text{M.S.})^2$.

4². Une élévation de la température de réaction produit, à éthérisation égale, une augmentation de la longueur des chaînes :

Exemple : t' = 20 °C, toutes choses égales par ailleurs,

Pour t = 20 °C :

M.S. = 5,55 D.S. = 0,93 $\lambda = 6,0$

Pour t = 50 °C :

M.S. = 5,05 D.S. = 0,58 $\lambda = 8,7$

4³. Par contre, à éthérisation égale, la pression d'oxyde d'éthylène ne semble pas avoir d'influence propre sensible sur le λ , car les points correspondants se situent normalement dans le nuage des points figuratifs. Mais il ne faut pas oublier qu'une augmentation de pression favorise l'éthérisation (voir ci-dessus).

5. MERCERISATION À BASSE TEMPÉRATURE

Quand le trempage de l'alcali-cellulose a été effectué à une température plus basse (dans le cas de nos essais à 8 °C au lieu de 20 °C), l'alcali-cellulose se laisse en principe mieux pénétrer par les réactifs : au cours de deux essais, nous avons pu vérifier en effet que l'absorption de l'oxyde d'éthylène est plus rapide. Mais, résultat curieux, si l'éthérisation est améliorée à la température de 40 °C

(en 14 minutes M.S. = 2,55 au lieu de 1,21), elle reste sensiblement la même à 80 °C (en 8 minutes M.S. = 3,28 au lieu de 3,71) : quand la température de réaction est trop élevée, la structure particulière de cette alcali-cellulose disparaît sans doute assez vite; par contre, à température modérée, l'accélération de l'éthérification qui résulte d'une meilleure pénétrabilité de la fibre équivaut à une augmentation de température de réaction.

D'autre part, une meilleure pénétration dans la fibre se traduit par *une élévation très nette du degré de substitution* :

D.S. = 0,73 au lieu de D.S. = 0,59 à 40 °C

D.S. = 0,78 au lieu de D.S. = 0,67 à 80 °C

6. PRESSAGE DE L'ALCALI-CELLULOSE

La plupart de nos essais ont été effectués avec une alcali-cellulose d'un degré de pressage voisin de 2,6 se présentant toujours sensiblement sous le même état de division; un seul essai a utilisé un produit volontairement plus riche en soude aqueuse (degré de pressage égal à 4,8). La consommation d'oxyde d'éthylène est augmentée évidemment, par suite de la formation plus facile de polyglycols; mais, en ce qui concerne l'éthérification de la cellulose, il semble paradoxalement qu'elle soit aussi facilitée, de la même manière que par la mercerisation à basse température. Il ne faut donc en tirer aucune conclusion vraiment probante.

II. — *Essais en phase gazeuse*

N° ESSAI	DEGRÉ DE PRESSAGE	POIDS de CELLULOSE	POIDS D'OXYDE d'ÉTHYLENE	DURÉE de RÉACTION	TEMPÉRATURES		TAUX DE CENDRES	MORGAN C_2H_5O	M.S.	D.N.	λ	OXYDE ÉTHYLENE fixé	RENDE- MENT	SOLU- BILITÉ ALCOOL
					OX. ÉTH.	CLILL.								
		g	g		t °C	t' °C	p. 100	p. 100				g	p. 100	
124....	2,7	4,0	4,5	—	20	15	1,6	22,23	1,05	0,70	1,5	1,11	24,5	—
125....	2,7	3,8	19,4	—	20	15	1,4	49,93	3,67	0,94	3,9	3,8	19,5	—
134....	2,6	—	—	qq heures	20	20	2,7	50,38	3,73	1,20	3,1	—	—	—
138....	2,6	3,9	27,8	1 journée	20	20	3,8	60,02	5,55	0,93	6,0	5,90	21,4	+
139....	2,6	3,9	19,4	1 journée	20	50	4,4	57,97	5,05	0,58	8,7	5,34	36,4	—
140....	2,6	4,0	16,9	10 mn (1)	30	20	6,0	10,11	0,43	0,45	1,0	0,47	3,6 (2) (fuites)	—
141....	2,6	3,9	5,4	15 mn	20	20	6,3	35,64	2,04	0,80	2,5	2,16	40,0	—
142....	2,5	3,7	40,7	10 mn	30	20	4,5	62,51	6,15	0,69	8,9	6,20	15,2	+
144....	2,6	3,9	48,0	26 mn	25	20	3,8	56,90	4,85	0,69	7,1	5,12	10,7	+
145....	2,6	3,9	38,0	20 mn	25	60	0,3	50,90	3,80	0,46	8,3	4,02	10,6	—
146....	2,6	3,8	17,0 (1)	14 mn	25	40	4,6	24,73	1,21	0,59	2,0	1,15	6,8 (2) (fuites)	+
147....	2,6	3,7	17,6	8 mn	25	80	4,3	50,27	3,71	0,67	5,5	3,70	21,0	+
148....	2,6/BT	3,9	19,0	14 mn	25	40	1,6	40,95	2,55	0,73	3,5	2,70	14,2	—
149....	2,6/BT	3,6	20,2	8 mn	25	80	5,1	47,07	3,28	0,78	4,2	3,20	16,0	+
150....	4,8	4,0	22,6	12 mn	25	40	7,2	40,91	2,54	0,73	3,5	2,80	12,3	+

(1) Fuites prouvées par la courbe de consommation de l'oxyde d'éthyle en fonction du temps; la quantité réellement consommée serait de 15 g et le rendement voisin de 8 p. 100.

(2) Fuites importantes constatées au moment de la réaction.

ANNEXE C

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION

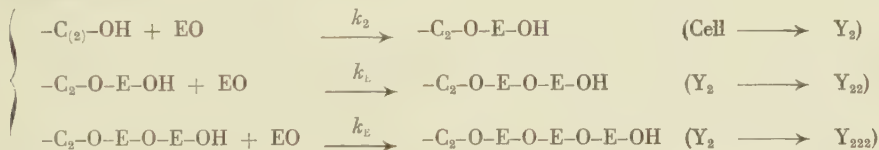
Hypothèses :

- 1° les constantes de réaction restent les mêmes pendant toute la réaction;
- 2° elles sont indépendantes de la substitution sur des atomes voisins;
- 3° l'effet des groupes terminaux est négligeable;
- 4° tous les groupes glucose de la cellulose sont également accessibles à l'oxyde d'éthylène (nous verrons que cette dernière hypothèse n'est qu'une grossière approximation).

Notations :

- Y_2 = somme de tous les groupes glucose monosubstitués en C_2 ;
 Y_{22} = somme de tous les groupes glucose disubstitués en C_2 ;
 Y_{222} = somme de tous les groupes glucose trisubstitués en C_2 ;
 $Y_2, Y_{22}, Y_{222} \dots$ sont exprimés en mol. p. 100 (concentration molaire);
 k_2, k_3 et k_6 constantes de réaction pour la substitution en C_2, C_3 et C_6 ;
 k_E constante de réaction pour la substitution sur un groupe oxyéthylénique;
 k_E est supposé indépendant de la position de ce groupe.

Équations de base : (CROON et LINDBERG) (9)



pour simplifier, nous supposons que, pour une substitution faible, les produits contenant plus de trois groupes oxyéthyléniques en chaîne peuvent être négligés.

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{dY_{222}}{dt} = k_E Y_{22} \\
 \frac{dY_{22}}{dt} = k_E (Y_2 - Y_{22}) \\
 \frac{dY_2}{dt} = k_2 (1 - Y_2 - Y_{22} - Y_{222}) - k_E Y_2
 \end{array} \right.$$

Réolvons ce système, en supposant que Y_{22} et Y_{222} sont négligeables devant $(1 - Y_2)$, ce qui est exact pour les substitutions faibles :

$$Y_2 = \frac{k_2}{k_2 + k_E} - \frac{k_2}{k_2 + k_E} e^{-(k_2 + k_E)t}$$

$$Y_{22} = \frac{k_2}{k_2 + k_E} + \frac{k_E}{k_2 + k_E} e^{-(k_2 + k_E)t} - e^{-k_E t}$$

$$Y_{222} = \left(\frac{k_E}{k_2 + k_E} \right)^2 - 1 + \frac{k_2 k_E}{k_2 + k_E} t - \left(\frac{k_E}{k_2 + k_E} \right)^2 e^{-(k_2 + k_E)t} + e^{-k_E t}$$

Généralisation :

Nous pouvons écrire, dans le cadre des hypothèses déjà formulées :

$$\begin{aligned} \text{D.S.} &= Y_2 + Y_3 + Y_6 + Y_{22} + Y_{33} + Y_{66} + Y_{222} + Y_{333} + Y_{666} \\ \text{M.S.} &= Y_2 + Y_3 + Y_6 + 2(Y_{22} + Y_{33} + Y_{66}) + 3(Y_{222} + Y_{333} + Y_{666}) \end{aligned}$$

compte tenu de ce que, par exemple, un groupe glucose à la fois monosubstitué en (2) et disubstitué en (3), interviendra en partie dans Y_2 et en partie dans Y_{33} .

Le calcul direct de D.S. et de M.S. est possible, à condition d'utiliser les développements limités par rapport à t , qui sont licites puisque dans ces développements les termes kt sont toujours petits (substitution faible).

Un premier calcul montre :

$$\begin{aligned} Y_2 &= k_2 t - \frac{k_2(k_2 + k_1)}{2!} t^2 - \frac{k_2(k_2 + k_1)^2}{3!} t^3 + \dots \\ Y_{22} &= \frac{k_1(k_2 + k_1) - k_1^2}{2!} t^2 - \frac{k_1(k_2 + k_1)^2 - k_1^2}{3!} t^3 + \dots \\ Y_{222} &= \frac{k_1^2(k_2 + k_1) - k_1^3}{3!} t^3 + \dots \end{aligned}$$

Remarque : Par récurrence, on peut penser que le développement du terme Y_{2222} commencerait par un terme en t^4 , ce qui vérifie l'hypothèse posée selon laquelle ce terme est négligeable en première approximation.

$$1^\circ \quad Y_2 + Y_{22} + Y_{222} = k_2 t - \frac{(k_2)^3}{2} t^3 + \frac{k_1^2 + k_2^2 k_1}{6} t^3 + \dots$$

Soit :

$$\begin{aligned} \Sigma_1 &= k_2 + k_3 + k_6 \\ \Sigma_2 &= k_1 + k_2 + k_3 \\ \Sigma_3 &= k_1^2 + k_1^2 + k_6^2 \end{aligned}$$

$$\text{D.S.} = \Sigma_1 t - \Sigma_2 \frac{t^3}{2} + \frac{\Sigma_3}{6} + \frac{\Sigma_2 k_6}{6} t^3 + \dots$$

$$2^\circ \quad Y_2 + 2Y_{22} + 3Y_{222} = k_2 t + \frac{k_2 k_1 - k_2^2}{2} t^2 + \frac{k_1^3}{6} t^3 + \dots$$

Soit, avec les mêmes notations :

$$\text{M.S.} = \Sigma_1 t + \frac{\Sigma_1 k_1}{2} t^2 + \frac{\Sigma_2}{6} t^3 + \dots$$

3° Écrivons alors, sous sa forme la plus générale, le développement limité de M.S. en fonction de D.S. :

$$\text{M.S.} = \alpha \text{D.S.} + \beta (\text{D.S.})^2 + \gamma (\text{D.S.})^3 + \dots$$

Remplaçons D.S. par les premiers termes de son développement limité en t , et identifions degré par degré les développements en t :

$$\text{M.S.} = \alpha \Sigma_1 t + \left(\beta \Sigma_1 - \frac{\alpha \Sigma_2}{2} \right) t^2 + \left(\alpha \frac{\Sigma_3}{6} + \frac{\Sigma_2 k_1}{6} - \beta \Sigma_1 \Sigma_2 + \gamma \Sigma_1^3 \right) t^3 + \dots$$

Terme du 1^{er} degré :

$$\Sigma_1 = \alpha \Sigma_1 \quad \text{d'où :} \quad \boxed{\alpha = 1}$$

Terme du 2^e degré :

d'où :

$$\frac{\Sigma_1 k_E - \Sigma_2}{2} = \beta \Sigma_1 - \frac{\alpha \Sigma_2}{2} \quad \text{d'où :} \quad \boxed{k_E = 2\beta \Sigma_1}$$

Terme du 3^e degré :

$$\frac{\Sigma_3}{6} = \alpha \frac{\Sigma_3 + \Sigma_2 k_E}{6} - \beta \Sigma_1 \Sigma_2 + \gamma \Sigma_1^2$$

$$\frac{\Sigma_2 k_E}{6} = \beta \Sigma_1 \Sigma_2 - \gamma \Sigma_1^2$$

$$\frac{\beta \Sigma_1 \Sigma_2}{3} = \beta \Sigma_1 \Sigma_2 - \gamma \Sigma_1^2$$

$$\gamma \Sigma_1^2 = \frac{2\beta}{3} \Sigma_2$$

$$\boxed{\Sigma_1^2 = \frac{2\beta}{3\gamma} \Sigma_2}$$

Application :

La loi expérimentale qui relie M.S. et D.S. a été donnée plus haut sous la forme :

$$\text{M.S.} = \text{D.S.} + \frac{2}{3} (\text{D.S.})^2 + \frac{10}{27} (\text{D.S.})^3 + \dots$$

$$\alpha = 1 \text{ (vérification)}$$

$$\beta = \frac{2}{3} \quad \gamma = \frac{10}{27}$$

Il est donc possible d'en déduire :

$$\boxed{\begin{aligned} k_E &= \frac{4}{3} (k_2 + k_3 + k_6) \\ (k_2 + k_3 + k_6)^2 &= \frac{12}{10} (k_2^2 + k_3^2 + k_6^2) \end{aligned}}$$

Exemple : Si nous prenons $k_2 = k_3 = 1$, il faut : $k_6 = 10,7$ et $k_1 = 17$.

CROON et LINDBERG ont trouvé expérimentalement, par chromatographie :

$$k_3 = 1, k_2 = 2, k_6 = 10, k_E = 20 \quad \text{l'accord est donc excellent.}$$

Dans tous les cas, nous pouvons dire que l'on peut prendre en première approximation la proportion suivante :

$$k_2/k_3/k_6/k_E = 1/1/10/17$$

En posant $k_2 = k_3 = k$, nous obtenons $k_6 = 10 k$ et $k_7 = 17 k$; le report de ces valeurs dans les équations précédentes donne :

$$\Sigma_1 = 12 k \quad \Sigma_2 = 102 k^2 \quad \Sigma_3 = 1.002 k_3$$

$$\text{M.S.} = 12 kt - 51 (kt)^2 + 167 (kt)^3 + \dots$$

Pour $kt = 0,044$	M.S. = 0,64
Pour $kt = 0,089$	M.S. = 1,59
Pour $kt = 0,125$	M.S. = 2,62

Or, à la température de -7°C , ces valeurs du M.S. sont obtenues, dans les conditions opératoires de nos essais (solution à 100 g/litre dans l'éther de pétrole) pour les durées de réaction respectives de 2 jours, 5 jours et 7 jours; d'où :

$$k = 1,25 \times 10^{-6}$$

De même, à la température de 17°C , les durées de réaction correspondantes sont de 3 heures et 8 heures (au-delà, la courbe réelle s'écarte de cette courbe théorique par suite de l'influence parasite des phénomènes de diffusion dans la fibre).

D'où :

$$k = 2,5 \times 10^{-4}$$

TABLEAU

TEMPÉRATURE	$k_2 = k$	k_6	k_7
-7°C	$1,25 \times 10^{-6}$	$1,25 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$
17°C	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$

ANNEXE D

SPECTRES INFRA-ROUGES DES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES ET DE LEURS NITRATES

TABLEAU D'INTERPRÉTATION DU SPECTRE INFRA-ROUGE
D'UNE HYDROXYÉTHYLCELLULOSE

Perkin-Elmer 112 Optique en KBr
Examen sous forme de film mince, à l'abri de l'humidité

FRÉQUENCE	INTEN- SITÉ	INTERPRÉTATION	OBSERVATIONS
cm-1			
618	m	OH déformation	Tsuboi = 650.
894	f	Cycle cellulosique	Se retrouve dans tous les dérivés cellulosiques.
928	m	C-O-C vibration de valence symé- trique.	Intense en I.R. d'après West.
1020	F	CH ₂ torsion	HERZBERG = 1023.
1070	TF	C-O-C vibration de valence, asy- métrique.	West = vers 1100.
1100	F	CH ₂ balancement hors du plan . . .	
1360	m		Tsuboi = 1335.
1400	F	CH ₂ déformation symétrique (avec couplage OH).	Tsuboi = 1426 Déplacée suivant substitution.
1460	m		Tsuboi = 1446.
1560	F		
2900	F	CH vibration de valence	Tsuboi = 2907, HERZBERG = 3029, Disparaît dans certains produits peu substitués.
3400	TF	OH vibration de valence	Tsuboi = 3400 et 3300 cm-1 très élargie.

Intensité : f = faible ;
m = moyenne ;
F = forte ;
TF = très forte ;

TABLEAU D'INTERPRÉTATION DU SPECTRE INFRA-ROUGE
D'UN NITRATE D'HYDROXYÉTHYLCELLULOSE

Perkin-Elmer 112

Optique en KBr

FRÉQUENCE	INTENSITÉ	INTERPRÉTATION	OBSERVATIONS
cm-1			
685	m	NO ₂ déformation angulaire.....	(680-690) \ HERZBERG : 648. / WEST : vers 650.
740	m	CH ₂ balancement dans le plan...	Souvent dédoublée à 750.
840	F	Cycle cellulosique (?)	(834-848) déplacée et renforcée par rapport au produit non nitré.
905	m	C-O-C vibration de valence symétrique.	(903-916) déplacée par rapport au produit non nitré.
1000	F	CH ₂ torsion.....	(994-1010) HERZBERG : 1023.
1070	F	C-O-C vibration de valence asymétrique.	(1050-1084) WEST : vers 1000.
1130	F	CH ₂ balancement hors du plan...	(1115-1140).
1285	F	NO ₂ torsion.....	(1134-1326) HERZBERG : 1320.
1632	F	NO ₂ balancement hors du plan...	(1560-1750) HERZBERG : 1621.
2950	m	CH vibration de valence.....	(2930-3100) HERZBERG : 3029 • moins intense que dans le produit non nitré.
3400	f	OH vibration de valence.....	N'apparaît qu'en film épais.

Intensité : f = faible;

m = moyenne;

F = forte.



FIG. 25

Prisme Kbr

Spectrogramme infra-rouge

P. E. 112

Hydroxyéthylcellulose (agecelle E. S.)

(Film dans l'acide acétique sur lame Kbr)



FIG. 26

Prisme Kbr

Spectrogramme infra-rouge

P. E. 112

Nitrate d'hydroxyéthylcellulose (Agecelle E. T.)

(Film dans l'acétone sur lame KBr)

ANNEXE E

NITRATION DES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES

TABLEAUX DES RÉSULTATS

TABLEAU A

1. Nitration 1 heure à 14 °C. — Bain acétonitrique ternaire
Stabilisation à l'alcool méthylique à froid

H.L.C. n	M.S.	D.S.	λ	TAUX D'AZOTE		RENDEMENT			DEGRÉ de NITRATION
				RÉEL	THÉORIQUE	RÉEL	CALCULÉ sur azote	THÉORIQUE	
				p. 100	p. 100				
17.....	2,16	0,46	4,7	8,70	10,72	—	1,20	1,52	2,43
20.....	0,83	0,60	1,4	11,30	12,57	1,46	1,48	1,68	2,70
21.....	0,38	0,18	2,1	—	13,37	—	—	1,75	—
23.....	0,81	0,48	1,7	12,25	13,15	1,59	1,62	1,73	2,80
25.....	0,57	0,43	1,3	12,12	13,02	1,58	1,63	1,72	2,80
26.....	0,73	0,39	1,8	12,17	12,78	1,58	1,62	1,70	2,86
27.....	0,82	0,37	2,2	12,27	12,62	1,57	1,64	1,68	2,91
28.....	0,84	0,38	2,2	12,20	12,57	1,61	1,64	1,68	2,91
30.....	1,34	0,61	2,2	11,13	11,82	1,48	1,52	1,61	2,82
32.....	1,27	0,63	2,0	11,02	11,90	1,51	1,51	1,62	2,79
33.....	0,61	0,52	1,2	12,52	12,95	1,58	1,68	1,72	2,93
34.....	0,36	0,13	2,8	13,13	13,42	1,62	1,74	1,76	2,97
35.....	0,21	—	—	13,57	13,72	1,70	1,78	1,79	2,98
36.....	0,14	—	—	13,72	13,87	1,69	1,79	1,80	2,98
37.....	1,40	0,73	1,9	11,10	11,70	1,49	1,50	1,60	2,81
120.....	2,37	0,76	3,1	8,55	10,45	—	1,23	1,51	2,45
123.....	6,22	0,88	7,1	5,81	7,35	—	1,03	1,31	2,37
138.....	5,55	0,93	6,0	6,75	7,70	—	1,17	1,33	2,63
147.....	3,71	0,67	5,5	6,60	9,15	—	1,03	1,42	2,17
148.....	2,55	0,73	3,5	8,71	10,25	—	1,18	1,49	2,55
169.....	2,75	0,88	4,2	8,05	10,05	0,93	1,18	1,47	2,41
Agecelle ES..	1,02	0,50	—	11,76	12,28	—	1,57	1,65	2,86
Cellosize WP 40.	1,60	0,69	—	7,50	11,43	—	1,05	1,58	2,00

NITRATION DES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES

TABLEAU B

2. Nitration 2 heures à 14 °C. — Bain acétonitrique ternaire

HEC n°	M.S.	D.S.	λ	TAUX D'AZOTE		RENDEMENT			DEGRÉ de NITRATION	
				RÉEL	THÉORIQUE	RÉEL	CALCULÉ sur azote	THÉORIQUE		
				p. 100	p. 100					
A. — Stabilisation à l'alcool éthylique : 4 heures à ébullition.										
21.....	0,38	0,18	2,1	13,37	13,375	1,66	1,75	1,75	3,00	Produit brut.
30.....	1,34	0,61	2,2	11,41	11,82	1,53	1,54	1,61	2,89	
32.....	1,27	0,63	2,0	11,02	11,90	1,50	1,55	1,62	2,87	
33.....	0,61	0,52	1,2	12,62	12,95	1,65	1,68	1,72	2,93	
34.....	0,36	0,13	—	13,22	13,42	1,65	1,73	1,76	2,95	
35.....	0,21	—	—	13,82	13,72	1,71	1,78	1,78	3,02	
36.....	0,14	—	—	13,99	13,87	1,70	1,79	1,79	3,02	
37.....	1,40	0,73	1,9	10,78	11,70	1,25	1,48	1,60	2,77	
Modocoli GW.	1,14	—	—	11,88	12,10	(1,21)	1,60	1,64	2,96	
Linters...	0	0	—	14,10	14,14	1,78	1,83	1,83	2,99	
B. — Stabilisation à l'alcool méthylique à froid.										
154.....	2,49	0,92	2,7	8,80	10,35	1,00	1,27	1,50	2,55	3 h.
157.....	3,01	0,90	3,3	8,44	9,80	1,08	1,25	1,46	2,58	
159.....	1,05	0,68	1,5	11,62	12,25	1,59	1,57	1,65	2,85	
160.....	0,42	—	—	12,79	13,32	1,61	1,69	1,75	2,90	
169.....	2,75	0,88	4,2	8,27	10,05	1,06	1,20	1,47	2,47	
170.....	9,72	0,81	12,0	4,23	5,80	0,12	0,86	1,18	2,18	
Agecelle ES.	1,02	0,50	2,0	11,52	12,28	1,45	1,56	1,65	2,83	Produit brut.
Agecelle ET.	1,02	0,50	2,0	11,60	12,28	—	1,56	1,65	2,83	
Cellosize WP 40.	1,60	0,69	2,3	10,50 10,86	11,43 11,43	1,51 1,25	1,52 1,45	1,58 1,58	2,75 2,85	

STABILITÉ DES NITRATES D'HYDROXYÉTHYLCELLULOSES

TABLEAU C

Nitration : 2 heures à 14 °C. — Bain acétonitrique

Stabilisation : 4 heures dans l'éthanol à ébullition

Traitement de 10 heures à 100 °C

HEC	POIDS PRISE D'ESSAI			TAUX D'AZOTE			λ	M.S.
	AVANT	APRÈS	VARIATION	AVANT	APRÈS	VARIATION		
			p. 100					
21.....	0,2964	0,2953	— 0,38	13,375	13,30	— 0,075	2,1	0,38
30.....	0,2718	0,2717	— 0,05	11,455	11,465	+ 0,01	2,2	1,34
32.....	0,2766	0,2755	— 0,41	11,410	11,540	+ 0,13	2,0	1,27
33.....	0,3482	0,3482	0	12,62	12,65	+ 0,03	1,1	0,61
34.....	0,4250	0,4234	— 0,38	13,22	13,18	— 0,04	Voisin de 1	0,36
35.....	0,3151	0,3199	— 0,07	13,825	13,83	+ 0,005	Idem	0,21
36.....	0,5382	0,5355	— 0,51	13,99	13,915	— 0,075	Idem	0,14
37.....	0,2799	0,2792	— 0,25	10,78	10,80	+ 0,02	1,9	1,40
Suédoise	0,2837	0,2828	— 0,36	11,88	11,825	— 0,055	—	1,14

¹⁾ Nitration : 52 minutes à 14 °C.

NITRATION DES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES

TABLEAU D

Viscosité des nitrates dans l'acétate de butyle

HEC	M.S.	D.S.	λ	$\frac{\eta}{c}$ à 0,10 " " " cp	(η)	K'	D.P.	α	$\Delta\eta$
<i>1 heure de nitration à 14 °C</i>									
17.....	2,16	0,46	4,7	0,805	0,95	—	57	2,43	19.800
20.....	0,83	0,60	1,4	—	1,65	—	135	2,70	45.200
23.....	0,81	0,48	1,7	1,226	5,9	0,23	487	2,80	162.000
28.....	0,84	0,38	2,2	0,963	3,1	0,21	254	2,91	85.000
30.....	1,34	0,61	2,2	1,201	5,8	0,18	447	2,82	159.000
<i>2 heures de nitration à 14 °C</i>									
21.....	0,38	0,18	2,1	0,998	3,3	0,36	278	3,00	90.500
32.....	1,27	0,63	2,0	1,054	4,0	0,25	312	2,87	110.000
33.....	0,61	0,52	1,2	1,001	3,3	0,36	280	2,93	90.500
35.....	0,21	—	—	0,910	2,2	0,32	198	3,02	60.500
36.....	0,14	—	—	1,345	6,9	0,39	625	3,02	189.000
37.....	1,40	0,73	1,9	0,887	1,95	0,18	149	2,77	53.500
Linters.....	0	0	—	2,50	11,6	0,37	1070	2,99	319.000

⁽¹⁾ Produit préparé à partir de cellulose activée.

$$(\eta) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \right) \text{ quand } c \longrightarrow 0$$

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = (\eta) + K'(\eta)^2 C + \dots$$

$$(\eta) = K(\text{D.P.}) \quad \text{avec} \quad K = \frac{1}{90}$$

ANNEXE F

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. *Références concernant directement la préparation et les propriétés des hydroxyéthylcelluloses :*
- (1) BATTISTA (O. A.), TASKER (C. W.) et COMWELL (R. T.). — *Svensk Papperstid.*, **61**, 9, 272-275, 1958.
- (2) BLOCK (L. H.). — *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 985, 1937.
- (3) BROWNELL (H. H.) et PURVES (C. B.). — *Canad. J. Chem.*, **35**, 677-678, 1957.
- (4) CALDWELL. — *Research*, **1**, 6, 248-253, 1948.
- (5) CHAMPETIER (G.) et FOURNIER (P. L. E.). — *Bull. Soc. Chim.*, 695-700, 1949.
- (6) COHEN (S. G.) et HAAS (H. C.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3954-3958, 1950.
- (7) COHEN (S. G.), HAAS (H. C.), FARNEY (L.) et VALLE (C.). — *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 200-203, 1953.
- (8) CREAMER (G. B.), BROWNELL (H. H.) et PURVES (C. B.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 18, 5039-5043, 1957.
- (9) CROON (I.) et LINDBERG (B.). — *Svensk Papperstid.*, **59**, 794-799, 1956.
- (10) DANILOV (S. N.), DINKIN (M. E.), ORLOVA et RABINKOV. — *J. Chim. Gen. U.R.S.S.*, **9**, 18, 1674-1681, 1939.
- (11) DOMINGUEZ (R.). — *Cor. fot. sudamer*, **578**, 14, 1947; *CA* **46**, 3758, 1952.
- (12) DREYFUS. — B.P. 166-767, 1921.
- (13) ERICKSON (D. R.). — U.S.P. 2.469.764, 10 mai 1949.
- (14) FOURNIER (P. L. E.). — *Annales de Chimie*, **7**, 75, 1952.
- (15) FROMENT (G.). — *Ind. Chim. Belge*, **23**, 1, 3-14, 1958 et **23**, 2, 115-122, 1958.
- (16) HAAS (H. C.), FARNEY (L.) et VALLE (C.). — *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 564, 1953.
- (17) HERCULES POWDER. — B.P. 734.567, 24 février 1954.
- (18) HERCULES POWDER. — B.P. 734.924, 10 août 1955.
- (19) HUBERT. — D.R.P. 363.192, 5 octobre 1920.
- (20) HUBERT et LEUCHS. — D.R.P. 368.413, 30 novembre 1920.
- (21) I.G. FARBENINDUSTRIE. — B.P. 277.381, 1929.
- (22) I.G. FARBENINDUSTRIE. — B.P. 334.282 et F.P. 694.696, 30 avril 1930.
- (23) I.G. FARBENINDUSTRIE. — B.P. 359.618 et F.P. 700.880, 19 août 1930.
- (24) IKEMURA (T.). — *Nihon Daigaku Kôgaku*, **13**, 105-109, 1956.
- (25) IKEMURA (T.). — *Nihon Daigaku Kôgaku*, **14**, 148-152, 1956.
- (26) IKEMURA (T.). — *Nihon Daigaku Kôgaku*, **16**, 257-266, 1957; **17**, 301-308, 1958.
- (27) JULLANDER (I.). — *Svensk Papperstid.*, **55**, 197-211, 1952.
- (28) JULLANDER (I.). — *Svensk Papperstid.*, **56**, 443-450, 1953.
- (29) JULLANDER (I.). — *Svensk Kem. Tidskr.*, **65**, 223-240, 1953.
- (30) JULLANDER (I.). — *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1620-1633, 1955.
- (31) JULLANDER (I.). — *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 3, 364-368, 1957.
- (32) KLENKOVA (N. I.) et KULAKOVA (O. M.). — *J. Chim. Appl. U.R.S.S.*, **32**, 680-686, 1959.
- (33) KLIMOVA (O.M.) et KACIENO (I. A.). — *J. Chim. Appl. U.R.S.S.*, **29**, 30, 1550-1555, 1956.
- (34) KLUG et TENNENT. — U.S.P. 2.572.039, 4 novembre 1949.
- (35) KURIYAMA et OBANA. — *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **58**, 205-208, 1955.
- (36) KURIYAMA, SHIRATSUCHI, KONDO et MORI. — *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **56**, 210-211, 1953.
- (37) KURIYAMA, SHIRATSUCHI et KOREMATSU. — *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **56**, 966, 1953.
- (38) LEVESLEY. — B.P. 343.873, 1930.
- (39) LILIENTELD. — B.P. 231.087, 1923.
- (40) LORAND. — *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 527, 1938.
- (41) MANLEY (R. S.). — *Svensk Papperstid.*, **61**, 96-99, 1958.
- (42) MATSUDA (T.) et HAYAKAWA (K.). — *Repts. Govt. Ind. Research Inst. Nagoya*, **2**, 261-266, 1953.

- (43) MONTEGUEDET (G.). — *C. R. Acad. Sci.*, **242**, 1998-2000, 1956.
- (44) MONTEGUEDET (G.). — *C. R. Acad. Sci.*, **244**, 2718-2720, 1957.
- (45) MONTEGUEDET (G.). — *Peintures, Pigments, Vernis*, **34**, 204-213, 271-279, 311-319, 1958.
- (46) MO OCH DOMSJÖ AKTIEBOLAGET. — « Modocoll » *Éthers de cellulose solubles dans l'eau*, 1952.
- (47) MORGAN (P. W.). — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 500, 1946.
- (48) MORGAN (P. W.). — U.S.P. 2.512.960, 27 juin 1950.
- (49) NIKITIN (N. I.) et KLIMOVA. — *J. Chim. Appl. U.R.S.S.*, **24**, 296-307, 1951.
- (50) NIKITIN (N. I.) et RUDNEVA (T. I.). — *J. Chim. Appl. U.R.S.S.*, **8**, 6, 1023, 1935.
- (51) SENJU (R.). — *J. Agr. Chem. Soc. Japon*, **22**, 58-59, 1948.
- (52) SENJU (R.) et OKIMAZU (S.). — *J. Agr. Chem. Soc. Japon*, **22**, 59-60, 1949.
- (53) SENJU (R.) et SHYMIZU (M.). — *J. Agr. Chem. Soc. Japon*, **22**, 140-141, 1949.
- (54) SHORGER (A. W.). — U.S.P. 1.941.276, 277 et 278, 1933.
- (55) SHORGER (A. W.) et SHOEMAKER (M. J.). — *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1, 114, 1937.
- (56) SHORYGUIN (P.). — *J. Chim. Gen. U.R.S.S.*, **7**, 1428, 1937.
- (57) SHORYGUIN (P.). — *J. Chim. Gen. U.R.S.S.*, **8**, 1903-1908, 1938.
- (58) SHORYGUIN (P.) et RIMASHEVSKAYA (J.). — *Berichte*, **66B**, 1014-1016, 1933.
- (59) SHORYGUIN (P.) et RIMASHEVSKAYA. — *J. Chim. Gen. U.R.S.S.*, **6**, 11, 1632-1638, 1936.
- (60) SÖNNERSKOG (S.). — *Some Ethers of Cellulose and Starch*, Domsjö, 1952.
- (61) SÖNNERSKOG (S.). — *Svensk Papperstid.*, **48**, 413-416, 1945.
- (62) SÖNNERSKOG (S.). — *Svensk Papperstid.*, **49**, 409-411, 1946.
- (63) SÖNNERSKOG (S.). — *Svensk Papperstid.*, **51**, 3, 1948.
- (64) SÖNNERSKOG (S.) et JULLANDER (I.). — *Swed Pat.* 135.421, 29 avril 1952.
- (65) SÖNNERSKOG (S.) et JULLANDER (I.). — *Swed Pat.* 138.355, 9 décembre 1952.
- (66) SUDA (H. M.). — F.P. 708.538, 29 décembre 1930.
- (67) TASKER (C. W.). — U.S.P. 2.667.481, 26 janvier 1954.
- (68) TASKER (C. W.) et PURVES (C. B.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1023, 1949.
- (69) TIMMELL (T. E.). — *Svensk Papperstid.*, **56**, 483-488, 1953.
- (70) TRAILL (D.). — *Journal of the Soc. of Chem. Ind.*, 337-342, 1934.
- (71) UNION CARBIDE CHEMICALS Co. — Advance technical information. — « Cellosize » hydroxy-éthylcellulose.
- (72) USHAKOV (S. M.) et KLIMOVA (O. M.). — *J. Chim. Appl. U.R.S.S.*, **25**, 46-56, 1952.
- (73) USHAKOV (S. M.) et KLIMOVA (O. M.). — *J. Chim. Appl. U.R.S.S.*, **25**, 191-196, 1952.
- (74) USHAKOV (S. M.), KLIMOVA (O. M.), LYUBETSKY (S. G.). — *J. Chim. Appl. U.R.S.S.*, **29**, 438-447, 1956.
- (75) USHAKOV (S. M.), KLIMOVA (O. M.) et RAINGOR (E. L.). — *J. Chim. Appl. U.R.S.S.*, **27**, 1, 71-76, 1954.
- (76) WIEDERSHEIM (M.). — *Arch. Intern. Pharm.*, **111**, 353-361, 1957.
- (77) ZIMAKOV et POKROVSKIJ. — *J. Chim. Appl. U.R.S.S.*, **27**, 3, 346-348, 1954.

II. Références concernant les utilisations des hydroxyéthylcelluloses :

- (78) CELLULOSE HOLDINGS Ltd. — F.P. 824.748, 15 février 1938.
- (79) CORNWELL, MINE et PORTER. — *Am. Dyerstuff Repts*, **35**, 304, 1946.
- (80) ERICKSON (D.). — U.S.P. 2.502.782 et 2.502.783, 4 avril 1950.
- (81) ERICKSON (D.). — *Modern Packaging*, **24**, 11, 107, 1951.
- (82) GOLDTHWAIT. — U.S.P. 2.352.707, 4 mai 1944.
- (83) GLOOR, MAHLMAN et ULLRICH. — *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2, 2150-2153, 1950.
- (84) GREGORY (G. P.). — U.S.P. 2.776.912, 8 janvier 1957.
- (85) LAWRIE, REYNOLDS et WARD. — *J. Soc. Dyers Colourists*, **56**, 6, 1940.
- (86) MATTOCKS et LAZIER. — U.S.P. 2.484.637, 1949.
- (87) MORRISON. — U.S.P. 2.480.949, 6 septembre 1949.
- (88) RICHTER (G.). — U.S.P. 2.090.808, 24 août 1937.
- (89) SITZLER et BLUDWORTH. — U.S.P. 2.394.215, 5 février 1946.
- (90) SHORGER (A. W.). — U.S.P. 2.533.145, 5 décembre 1952.
- (91) WALTER et PRICE. — U.S.P. 2.069.569, 9 septembre 1952.
- (92) BROWN (G. L.) et NOLAN (E. A.) [Rohm et Haas]. — U.S.P. 2.778.768, 22 janvier 1957.
- (93) CAFASSO (J. A.). — U.S.P. 2.791.484, 7 mai 1957.
- (94) ERICKSON (D. R.). — U.S.P. 2.736.653, 28 février 1956.
- (95) ERICKSON (D. R.). — U.S.P. 2.763.030, 18 septembre 1956.
- (86) GRIDNEY (I. F.). — Brevet russe 105.246, 25 mai 1957.
- (97) LAMBORN (B. T.) [Hercules]. — Brevet anglais 737.919, 5 août 1955.
- (98) N.V. CELLULOSE PRODUCTION. — Brevet néerlandais n° 80.088, 16 janvier 1956.

III. *Références diverses citées au cours de l'étude :*

- (99) ALEXANIAN (C.). — *C. R. Acad. Sci.*, **244**, 8, 1192-1195, 1958.
(100) AUBERTEIN (P.). — *Mémorial des Poudres*, **30**, 7-41, 1948.
(101) BELCHER (R.), BHATTY (M. K.) et WEST (T. S.). — *J. of the Chem. Soc.*, 4480, 1957.
(102) BOUCHEZ (E.) et CHAMPETIER (G.). — *C.R. Acad. Sci.*, **242**, 5, 635-637, 1956.
(103) BRÖNSTEDT et KILPATRICK. — *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 428-461, 1929.
(104) CHAMPETIER (G.) et APPELL (F.). — *Bull. Soc. Chim.*, **11**, 136, 1944.
(105) CHEDIN (J.) et TRIBOT (A.). — *Mémorial des Services chimiques*, **38**, 32, 1953.
(106) COHEN (M.). — *Mémorial Services chimiques*, **36**, 1, 93-114, 1951.
(107) COHEN (M.). — *Mémorial Services chimiques*, **36**, 2, 207-227, 1951.
(108) COHEN (S. G.), HAAS (H. C.) et SLOTNICK (H.). — *J. of Polymer Sci.*, **11**, 3, 193-201, 1951.
(109) CRAMER (F. B.) et PURVES (C. B.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 12, 3458-3462, 1939.
(110) DAVIS (P. C.), VON WAADEN (C. E.) et KURATA (F.). — *Chem. Eng. Progress*, **48**, 91-97, 1942.
(111) DREW (H. F.) et SCHAEFFER (J. R.). — *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1253-1254, 1958.
(112) ELVING et WARSHOWSKY. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **19**, 1006, 1947.
(113) ÉTIENNE (H.). — *Ind. Chim. Belge*, **22**, 10, 1175-1191, 1957.
(114) FORIZATI (F. H.), ROWEN (J.) et PLYLERE. — *J. of Research of the Nat. Bur. of St.*, **46**, 4, 288-291, 1951.
(115) HAAS (H. C.), COHEN (S. G.), OGLESBY (A. C.) et KARLIN (E. R.). — *J. of Polymer Sci.*, **15**, 427-446, 1955.
(116) HARLAND. — *Nature*, **170**, 667, 1952.
(117) HERZBERG. — *Infrared and Raman Spectra of polyatomic Molecules*, van Nostrand, New-York, 1945.
(118) HIBBERT et PERRY. — *Canad. J. of Research*, **8**, 102, 1933.
(119) HIGGINS (H. G.). — *Aust. J. of Chem.*, **10**, 4, 496-501, 1957.
(120) HUGGINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716, 1942.
(121) INGOLD. — *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornwell University Press, 1953, p. 341-345.
(122) KLENKOVA (N. J.). — *J. Chim. Appl. U.R.S.S.*, **29**, 3, 429-435, 1956.
(123) LICHTENSTEIN (H. J.) et TWIGG (H. J.). — *Transactions Faraday Soc.*, **44**, 905, 1948.
(124) LONG (F. A.) et PRITCHARD (J. G.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 12, 2663-2667, 1956.
(125) LONG (F. A.), PRITCHARD (J. G.) et STAFFORD (F. E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 10, 2362, 1957.
(126) LORTZ (H. J.). — *Analyt. Chem.*, **28**, 892-895, 1956.
(127) MILLER. — *The Analyst*, 76, 187-248, 1951.
(128) NATTA (S. C. G.) et SIMONETTA (M.). — *Rendi conti, Ch. Sc. Math. Nat.*, **78**, 9, 336-346, 1944.
(129) O'CONNOR (R. T.), DU PRE (E. F.) et Mc CALL (E.). — *Analyt. Chem.*, **29**, 7, 998-1005, 1957.
(130) PARPAILLON. — *Mém. des Poudres*, **34**, 419, 1952.
(131) PATAT (F.), CREMER (E.) et BOBLETER (O.). — *Monatsch.*, **83**, 322-333, 1952.
(132) PATAT (F.), CREMER (E.) et BOBLETER (O.). — *J. of Polymer Sci.*, **12**, 489-496, 1954.
(133) PETROV (A. A.). — *J. Chim. Gen. U.R.S.S.*, **16**, 1206-1212, 1946.
(134) REMPP (P.). — *J. of Polymer Sci.*, **23**, 83-92, 1957.
(135) SMITH, WODE et WIDHE. — *Z. Phys. Chem.*, **130**, 154-166, 1927.
(136) STREITWIESER (A. Jr), SHAFFER (W. D.) et ANDREADES (S.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5, 1113-1117, 1959.
(137) TOPCHIEV, ZAVGORODNI et PAUSHKIN. — *Le Trifluorure de bore*, traduction anglaise, Pergamon Press, Londres, 1959.
(138) TSUBOI (M.). — *J. of Polymer Sci.*, **25**, 159-171, 1957.
(139) WAGNER (H. B.). — *J. of Polymer Sci.*, **26**, 329-332, 1957.
(140) WEIBULL et NYCANDER. — *Acta Chim. Scand.*, **8**, 847-858, 1954.
(141) WEST (W.). — *Chemical Applications of Spectroscopy*, « Interscience Publishers », New-York, 1956.
(142) WILSON. — *J. Am. Rocket Soc.*, **23**, 368-372, 1953.
(143) ZEISEL (S.). — *Monatsch.*, **6**, 989, 1885.
(144) UNION CARBIDE CO. — *Polyethylene glycols « Carbowax »*, 1957.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE À LA SÉPARATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES FLUORÉS

Vu et approuvé :

Paris, le 5 avril 1960

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÈRÈS

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

